ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 4 DÉCEMBRE 1933.

PRÉSIDENCE DE M. CHARLES RICHET.

RENOUVELLEMENT ANNUEL

DU BUREAU ET DES COMMISSIONS ADMINISTRATIVES.

M. **P.-A. DANGEARD** est élu Vice-Président pour l'année 1934 par 45 suffrages contre 3 à M. *E. Leclainche* et 1 à M. *G. Bertrand*.
Il y a 1 bulletin blanc.

M. **CH. LALLEMAND**, par 44 suffrages; M. **E.-L. BOUVIER**, par 45 suffrages, sont réélus membres des Commissions administratives.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Détermination de la probabilité des séries de jours de pluie et de beau temps au Parc Saint-Maur.* Note de M. **ÉMILE BOREL**.

L'interprétation des résultats statistiques de ma précédente Note [1] peut être tentée de manières diverses. Si l'on s'attache seulement au résultat global, on constate que les 50 périodes de 123 jours considérées ont présenté 1075 séries de jours de pluie et 1075 séries de jours de beau temps, soit 2150 séries, de sorte qu'il est arrivé 2100 fois qu'un jour de pluie a succédé à un jour de beau temps ou inversement. Comme il y a eu, parmi les 6150 jours considérés, 3202 jours de pluie et 2948 jours de beau temps,

---

[1] *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1257.

on conclut, en laissant de côté le 1[er] octobre de chaque année, que la probabilité globale pour que le lendemain d'un jour de pluie soit un jour de pluie, est d'environ 0,669 tandis que la probabilité globale pour que le lendemain d'un jour de beau temps soit un jour de beau temps est 0,64, la probabilité étant en moyenne 0,655 pour qu'il fasse demain le même temps qu'aujourd'hui dans la période considérée. Mais ces résultats globaux ont une signification beaucoup moins précise que ceux que l'on peut tirer de l'étude détaillée des séries. Pour faire cette étude, nous reprendrons les tableaux de ma précédente Note; nous y additionnerons, pour simplifier, les deux nombres correspondant aux séries complètes et incomplètes, et enfin nous ferons la somme du nombre des séries dont la longueur est supérieure ou égale à 1, supérieure ou égale à 2, etc. Nous obtiendrons ainsi la deuxième colonne des tableaux suivants, la troisième colonne renfermant les logarithmes des nombres de la deuxième, la quatrième colonne les différences de ces logarithmes, la cinquième la moyenne de ces différences par groupes de trois, et enfin la dernière, la probabilité de la persistance des séries (inverse du nombre correspondant au logarithme précédent); pour les trois premières lignes, nous avons donné la probabilité pour chacune d'elles, ainsi que la probabilité moyenne des trois.

Séries de jours de pluie en 50 ans pendant les 4 mois (octobre-janvier).
Observatoire du Parc Saint-Maur.

Nombre de jours de la série.	Somme des nombres des séries *supérieures* ou égales au nombre de la colonne 1.	Logarithme des nombres de la colonne 2.	Différences des logarithmes.		Probabilité moyenne. (sur 3 différences) pour que la série continue.	
1	1075	3,0314	0,1989		0,632	
2	680	2,8325	0,1832	0,1839	0,655	0,655
3	446	2,6493	0,1696		0,677	
4	299	2,4797	0,1743			
5	202	2,3054	0,1624	0,1643	—	0,685
6	139	2,1430	0,1562			
7	97	1,9868	0,1673			
8	66	1,8195	0,1663	0,1435	—	0,718
9	45	1,6532	0,0969			
10	36	1,5563	0,1091			
11	28	1,4472	0,0670	0,1267	—	0,747
12	24	1,3802	0,2041			
13	15	1,1761	0,1367			
14	11	1,0414	0,2632	0,1920	—	0,644
15	6	0,7782	0,1761			

Nombre de jours de la série.	Somme des nombres des séries *supérieures* ou égales au nombre de la colonne 1.	Logarithme des nombres de la colonne 2.	Différences des logarithmes.	Probabilité moyenne (sur 3 différences) pour que la série continue.			
16	4	0,6021	0,1250				
17	3	0,4771	0	0,1004		–	0,794
18	3	0,4771	0,1761				
19	2	0,3010	0				
20	2	0,3010	0	0		–	1
21	2	0,3010	0				
22	2	0,3010	0				
23	2	0,3010	0,3010	0,1003		–	0,794
24	1	0	0				
....	.	......	......	......		.	.....
36	1						

Séries de jours de beau temps.

Nombre de jours de la série.	Somme	Logarithme	Différences	Probabilité moyenne			
1	1075	3,0314	0,2695		0,538		
2	578	2,7619	0,2008	0,2117	0,63		0,614
3	364	2,5611	0,1649		0,684		
4	249	2,3962	0,1337				
5	183	2,2625	0,1553	0,1410		–	0,723
6	128	2,1072	0,1341				
7	94	1,9731	0,1218				
8	71	1,8513	0,1611	0,1430		–	0,719
9	49	1,6902	0,1461				
10	35	1,5441	0,1127				
11	27	1,4314	0,1092	0,1046		–	0,786
12	21	1,3222	0,0918				
13	17	1,2304	0,1165				
14	13	1,1139	0,1597	0,1091		–	0,778
15	9	0,9542	0,0511				
16	8	0,9031	0,0580				
17	7	0,8451	0,2430	0,1003		–	0,794
18	4	0,6021	0				
19	4	0,6021	0				
20	4	0,6021	0,1250	0,1003		–	0,794
21	3	0,4771	0,1761				
22	2	0,3010	0,3010				
23	1	0	0	0,1003		–	0,794
24	1	0	0				
25	1	0	–	–		–	–

Dans le commentaire de ces tableaux, je me bornerai aux remarques qui peuvent être faites par toute personne ayant l'habitude de tels calculs, sans utiliser les calculs assez compliqués, où intervient la loi des écarts, par lesquels on peut essayer de préciser numériquement la valeur de nos affirmations. Mon but principal est en effet de donner l'exemple d'une méthode simple; il va sans dire qu'une représentation graphique des différences des logarithmes en facilite l'interprétation. Il est clair que la faible valeur des nombres observés ne permet de fixer aucune conclusion précise pour les séries dépassant 25 jours; il faudrait des observations bien plus nombreuses pour avoir un plus grand nombre de ces séries exceptionnelles. Mais la portion utile des tableaux permet de dégager une loi très nette : la probabilité de la persistance de la série augmente progressivement avec la longueur de cette série et tend vers la valeur limite 0,8 dont elle s'approche beaucoup dès les séries de 10 jours de beau temps. La probabilité, qui est plus forte pour les courtes séries de jours de pluie que pour les courtes séries de jours de beau temps, croît moins vite pour les séries de jours de pluie, mais tend cependant à la longue vers la même limite 0,8.

Si l'on observe que le cube de 0,8 est 0,512, on voit, qu'alors la probabilité d'un jour isolé de pluie ou de beau temps est voisine de 0,5, il y a également une probabilité égale à 0,5 pour qu'une longue série de jours de pluie ou de beau temps soit suivie de *trois* jours consécutifs de même nature.

On peut observer que la probabilité pour que le lendemain d'un jour de pluie soit un jour de pluie se trouve augmentée du fait que s'il pleut avant minuit, il pleuvra encore après minuit; ce fait ne paraît pas cependant avoir une grande influence sur le résultat.

On observe, dans les tableaux ci-dessus, un fléchissement de la probabilité au voisinage des séries de 14 jours, très net pour les jours de pluie, moins marqué mais cependant sensible pour les jours de beau temps. On sait combien sont délicats les problèmes de probabilités des causes; il ne me paraît pas possible, de l'ensemble des chiffres ci-dessus, de tirer une conclusion certaine en ce qui concerne l'existence effective d'un phénomène particulier au voisinage du 14e jour de la série; il y a cependant là une indication qui pourrait peut-être être confirmée par des recherches portant sur des observations beaucoup plus nombreuses. Il faudrait également des observations beaucoup plus nombreuses pour pouvoir dire si, dans le cas de très longues séries, la probabilité peut dépasser la valeur 0,8 qui nous apparaît comme la valeur maximum déduite de nos calculs (car on ne peut

attacher de signification à la valeur 1 qui apparaît parfois dans nos tableaux, non plus qu'à la valeur 0 qui devrait suivre logiquement les séries maxima observées; ces valeurs exceptionnelles sont dues au trop petit nombre des observations).

Lorsque l'on se propose d'augmenter beaucoup le nombre des observations, on peut chercher à les étendre, soit dans le temps, soit dans l'espace. L'extension dans le temps n'est possible que pour le très petit nombre d'observatoires où les observations sont recueillies depuis plusieurs siècles; elle se heurte à deux objections : l'incertitude des observations anciennes et surtout la variabilité séculaire des climats. L'extension dans le temps, c'est-à-dire l'étude simultanée d'observations faites dans des stations ayant des climats à peu près analogues se heurte de son côté à deux objections contradictoires : si les stations sont trop rapprochées les unes des autres, les phénomènes qui s'y produisent ne sont pas indépendants; si elles sont trop éloignées, le matériel statistique étudié risque de manquer d'homogénéité. Il semble cependant que l'on pourrait diminuer beaucoup la force de ces objections en prenant des stations éloignées d'environ une centaine de kilomètres et pour chacune desquelles la proportion des jours de pluie et de beau temps serait, dans la période considérée, très voisine de 0,5. Il n'est pas douteux qu'en utilisant des observations journalières au moins 10 fois plus nombreuses que celles que j'ai étudiées, ce qui fournirait environ 10000 séries de chaque nature, on préciserait beaucoup les conclusions auxquelles nous sommes arrivés, car les différences successives des logarithmes, qui sont le point essentiel de notre méthode, seraient beaucoup plus régulières [1].

---

[1] M. Louis Bessson, chef du Service météorologique de la Ville de Paris, veut bien me communiquer un Mémoire fort intéressant : *La pluie à Paris d'après cinquante années d'observations*, qu'il a publié dans les *Annales des Services techniques d'hygiène de la Ville de Paris*, t. V, 1924. p. 1. Parmi les nombreuses questions traitées dans le Mémoire figure celle qui nous intéresse ici; je crois préférable de se borner, comme je l'ai fait, à une saison sensiblement homogène et d'utiliser d'autre part la méthode des différences des logarithmes, qui donne très facilement des résultats particulièrement frappants.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Observations sur une Note récente de M. Sixto Rios* (¹). Note de M. **Hadamard**.

Toute personne familiarisée avec l'état actuel de la théorie des fonctions analytiques se rendra compte que la critique adressée par M. Sixto Rios à un résultat de M. Mandelbrojt repose sur un simple malentendu.

Lorsqu'une fonction analytique admet une ligne singulière fermée. laquelle divise nécessairement le plan en deux régions R_1, R_2, elle cesse par là même (sauf application éventuelle, et d'ailleurs tout à fait exceptionnelle, des extensions données par M. Borel et ses successeurs à la notion de prolongement analytique) d'être définie dans l'une au moins de ces régions, R_2 par exemple.

Un tel *espace lacunaire* R_2 doit être considéré comme faisant entièrement partie de l'ensemble des singularités de la fonction. Il est tout à fait déraisonnable de considérer un point quelconque de R_2 comme un point ordinaire (autour duquel la fonction dont il s'agit devrait être représentable par un développement de Taylor à rayon de convergence non nul!).

Moyennant cette convention, conforme, de toute évidence, à la nature des choses *et que nous avions expressément spécifiée*, M. Mandelbrojt et moi, dans la nouvelle édition de *La Série de Taylor et son prolongement analytique* (²), le théorème de M. Mandelbrojt s'applique à l'exemple invoqué par M. Sixto Rios comme dans tous les autres cas.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la teneur comparée en zinc des feuilles vertes et des feuilles étiolées*, Note de M. **Gabriel Bertrand** et Mˡˡᵉ **M. Andreitcheva**.

Les dosages de zinc dans les principaux aliments d'origine végétale, publiés par l'un de nous en collaboration avec B. Benzon (³), ont suggéré

(¹) *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1170.

(²) Page 21, note (²). Voir aussi Mandelbrojt, *Mémorial des Sciences mathématiques*, fasc. LIV, page 5, lignes 15-16.

(³) Gab. Bertrand et B. Benzon, *Comptes rendus*, 187, 1928, p. 1098; et, avec plus de détails, *Bull. Soc. chim.*, 4ᵉ série, 45, 1929, p. 168.

la notion que la teneur en métal des feuilles est d'autant plus grande que ces organes sont plus fortement colorés par la chlorophylle. Alors que l'endive, complètement étiolée par le procédé de culture, ne renfermait que $0^{mg},4$ de zinc par kilogramme, la laitue romaine et la scarole, d'un vert pâle, la laitue pommée, d'un vert plus intense, possédaient des teneurs croissantes allant jusqu'à $9^{mg},7$ par kilogramme pour la dernière espèce.

Il nous a semblé que cette notion, aussi importante au point de vue de la physiologie végétale qu'au point de vue de l'alimentation rationnelle, méritait un examen plus approfondi et nous avons cherché, tout d'abord, par de nouvelles analyses, si la notion envisagée était le résultat d'une simple coïncidence, due à la comparaison d'un trop petit nombre de chiffres, ou devait être considérée, au contraire, comme générale et, par suite, définitivement acquise.

Les nouvelles déterminations quantitatives ont été effectuées sur des feuilles prélevées non seulement sur des plantes dont les unes étaient complètement étiolées par le mode de culture, comme l'endive et la barbe de capucin et les autres, plus ou moins vertes, comme le cresson, le pissenlit, l'oseille et l'épinard, mais aussi sur des plantes portant à la fois des feuilles étiolées et des feuilles vertes, comme cela se rencontre dans certaines salades ou bien encore dans le chou.

En raison de la faible quantité de zinc que nous avions à doser, nous avons opéré dans chaque cas sur un kilogramme de feuilles fraîches; nous avons déterminé en même temps, sur une prise d'essai de moindre importance, les proportions de matières sèches et de cendres.

Les mêmes précautions ont été prises que dans les recherches antérieures pour la préparation des échantillons, leur dessiccation, la destruction des parties combustibles. La séparation du zinc des cendres a été réalisée par la méthode dite au zincate de calcium [1] et le métal pesé à l'état de sulfate anhydre. Voici, rassemblés en un tableau, les résultats que nous avons obtenus :

---

[1] GAB. BERTRAND, *Comptes rendus*, 115, 1892, p. 939 et 1028; GAB. BERTRAND et M. JAVILLIER, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, 1, 1906, p. 63. Voir aussi GAB. BERTRAND et M. MOKRAGNATZ, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, 33, 1923, p. 1539.

	Matière sèche en grammes.	Cendres en grammes.	Zn par kilogramme de Matière fraîche.	Zn par kilogramme de Matière sèche.	Zn par kilogramme de Cendres.
	%	%	mg	mg	mg
Chicorée endive	5,15	0,34	0,36	6,98	109,09
Barbe de capucin	5,02	0,46	1,14	22,70	247,82
Oseille	6,70	0,93	3,08	45,98	331,18
Épinard	7,84	1,49	5,23	66,70	351,00
Pissenlit	8,04	1,15	7,84	97,51	681,73
Cresson, folioles	8,94	1,35	8,99	100,56	665,92
Laitue pommée, feuilles vertes	3,35	0,68	4,00	119,31	588,23
» feuilles étiolées	4,52	0,65	2,28	50,44	350,76
Laitue romaine, feuilles vertes	5,47	1,10	2,38	43,51	216,36
» feuilles étiolées	5,43	0,64	1,26	23,20	196,87
Chicorée frisée, feuilles vertes	5,72	1,17	6,03	105,41	515,38
» feuilles étiolées	6,34	0,72	2,46	38,80	341,66
Chicorée scarole, feuilles vertes	5,01	1,01	2,54	50,69	251,48
» feuilles étiolées	4,63	0,71	1,48	31,96	208,45
Chou, feuilles vertes	8,60	1,64	2,84	33,02	173,17
» feuilles étiolées	7,22	0,72	1,09	15,09	151,38

Ces nouveaux résultats confirment et étendent ceux que nous avons rappelés au commencement de cette Note. Ils apportent la preuve d'un certain parallélisme entre la teneur des feuilles en zinc et leur coloration par la chlorophylle : dans une même plante, une laitue ou un chou, par exemple, il y a de deux à trois fois plus de zinc dans les feuilles vertes extérieures que dans les feuilles jaunes intérieures; entre des feuilles étiolées artificiellement, comme celles de l'endive et de la barbe de capucin, et des feuilles d'un vert foncé, comme celles de l'oseille, de l'épinard, du pissenlit ou du cresson, les différences peuvent être plus grandes encore, elles peuvent aller de un à dix.

Cette sorte de parallélisme est maintenant aussi bien établi que celui qui existe entre le pigment assimilateur et le manganèse ([1]). On peut logiquement se demander si les métaux en question interviennent dans la production de la chlorophylle ou dans quelques processus dont elle serait le promoteur.

([1]) Gab. Bertrand et Mme Rosenblatt, *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 1405 et 2247.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur la densité de l'énergie dans la théorie de la lumière.* Note [1] de M. **Louis de Broglie**.

Dans quelques Notes présentées l'an dernier [2], nous avions tenté de suggérer une théorie du champ électromagnétique lumineux en assimilant le photon à un électron de Dirac qui aurait une charge et une masse propre nulles. En continuant dans cette voie, on rencontre beaucoup de difficultés. Une partie de ces difficultés proviennent de la forme que la théorie électromagnétique adopte pour la densité de l'énergie (somme des carrés des deux champs), forme qui est difficile à mettre en accord avec les principes de la théorie quantique. Cette forme a, en effet, conduit les physiciens qui ont essayé de développer une théorie quantique du champ électromagnétique dans le vide à assimiler ce champ à un ensemble d'oscillateurs harmoniques alors que les idées de base de la Mécanique ondulatoire indiquent avec évidence qu'à un photon en mouvement rectiligne et uniforme doit correspondre une onde Ψ plane monochromatique. Personnellement, nous avons toujours pensé que l'expression classique de la densité d'énergie électromagnétique ne pouvait pas être transposée telle quelle dans les théories quantiques et nous avions remarqué que cette expression classique présente une certaine analogie avec l'expression de l'énergie d'un corpuscule *à l'approximation newtonienne*. Un travail récent de M. Born a de nouveau attiré notre attention sur ce point et, sans prétendre donner ici une théorie complète, nous voudrions indiquer un schéma de formules se rattachant à cette idée.

Considérons un corpuscule (photon) dont l'onde Ψ obéisse à une équation de la forme de Dirac

$$\frac{1}{c}\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\left(\frac{\partial}{\partial x}\alpha_1+\frac{\partial}{\partial y}\alpha^2+\frac{\partial}{\partial z}\alpha_3\right)\Psi+\varkappa a\alpha_4\Psi, \tag{1}$$

où les α_i sont les matrices bien connues de la théorie de Dirac et où $\varkappa$ désigne la constante $h/2\pi i$. Le dernier terme de (1) peut être considéré soit comme traduisant l'existence d'une masse propre a/c, soit comme exprimant une interaction entre le photon et la matière présente s'il y en a.

---

(1) Séance du 27 novembre 1933.

(2) *Comptes rendus*, **195**, 1932, p. 536 et 577.

Nous poserons

$$(2)\qquad \frac{\partial}{\partial x}\alpha_1+\frac{\partial}{\partial y}\alpha_2+\frac{\partial}{\partial z}\alpha_3=(\vec{\alpha}.\overrightarrow{\text{grad}})=\text{div}\,\vec{\alpha}=\sqrt{\Delta},$$

car cet opérateur appliqué deux fois de suite est équivalent à l'opérateur Laplacien en vertu des propriétés des matrices α_i.

Nous écrirons donc

$$(3)\qquad \frac{1}{c}\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\sqrt{\Delta}\Psi+\varkappa a\alpha_4\Psi=\frac{\varkappa}{c}\text{H}\Psi,$$

H étant par définition l'opérateur Hamiltonien. Nous appellerons le premier terme du second membre le terme cinétique et le deuxième terme du second membre le terme potentiel.

Au corpuscule considéré, nous allons essayer de faire correspondre un champ électromagnétique. Pour cela, nous ferons correspondre aux potentiels classiques les opérateurs suivants

$$(4)\qquad \text{A}_1=-\text{K}\alpha_1,\qquad \text{A}_2=-\text{K}\alpha_2,\qquad \text{A}_3=-\text{K}\alpha_3,\qquad \text{V}=\text{K}.1,$$

où K est une constante numérique pour l'instant indéterminée.

Introduisons les opérations de spin :

$$(5)\qquad \sigma_1=i\alpha_2\alpha_3,\qquad \sigma_2=i\alpha_3\alpha_1,\qquad \sigma_3=\alpha_1\alpha_2,\qquad \sigma_4=i\alpha_1\alpha_2\alpha_3$$

et définissons les potentiels de seconde espèce :

$$(6)\qquad \overrightarrow{\text{A}'}=\text{K}\vec{\sigma},\qquad \text{V}'=\text{K}\sigma_4.$$

Ceci posé, par analogie avec la théorie classique, nous prenons comme opérateurs correspondant aux champs :

$$(7)\qquad \vec{\mathcal{H}}=-\text{K}\frac{1}{i}\,\text{rot}\,\vec{\alpha},\qquad \vec{\mathcal{E}}=\text{K}\left(-\overrightarrow{\text{grad}}+\vec{\alpha}\sqrt{\Delta}\right),$$

ce qu'on peut aussi écrire

$$(8)\qquad \vec{\mathcal{H}}=\text{K}\left(-\overrightarrow{\text{grad}}\,\sigma_4+\vec{\sigma}\sqrt{\Delta}\right),\qquad \vec{\mathcal{E}}=\text{K}\frac{1}{i}\,\text{rot}\,\vec{\sigma}.$$

Supposons maintenant que le terme potentiel dans (1) soit nul ou du moins négligeable devant le terme cinétique, l'équation (3) se réduit à

$$(9)\qquad \frac{1}{c}\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\sqrt{\Delta}\,\Psi$$

et l'on vérifie de suite les relations de Lorentz pour les deux sortes de potentiel :

$$(10) \qquad \left(\frac{1}{c}\frac{\partial V}{\partial t} + \operatorname{div}\vec{A}\right)\Psi = 0, \qquad \left(\frac{1}{c}\frac{\partial V'}{\partial t} + \operatorname{div}A'\right)\Psi' = 0.$$

On trouve aussi aisément les équations de forme Maxwellienne :

$$(11) \qquad \begin{cases} \operatorname{div}\mathcal{E}\Psi = 0, & \left(\frac{1}{c}\frac{\partial\mathcal{E}}{\partial t} - \operatorname{rot}\mathcal{H}\right)\Psi = 0, \\ \operatorname{div}\mathcal{H}\Psi = 0, & \left(\frac{1}{c}\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial t} + \operatorname{rot}\mathcal{E}\right)\Psi = 0. \end{cases}$$

Pour une onde plane monochromatique de fréquence, la densité de valeur moyenne de l'énergie est $\Psi^\star H\Psi = h\nu.\Psi^\star\Psi$, valeur qui est en accord avec l'existence des photons et qu'on ne trouverait pas avec l'expression de forme plus classique $\Psi^\star\, 1/2(\mathcal{E}^2 + \mathcal{H}^2)\Psi$.

Si dans (3) le terme potentiel n'est pas négligeable, les équations (10) et (11) ne sont plus exactes. Nous n'examinerons pas ici les équations qu'on obtient alors. Nous voulons seulement insister sur la forme de l'Hamiltonien.

On a

$$(12) \qquad H = \frac{c}{\varkappa}\sqrt{\Delta} + ac\,\alpha_4,$$

d'où

$$(13) \qquad H^2 = \frac{c^2}{\varkappa^2}\Delta + a^2c^2.$$

Choisissons la constante K telle que

$$(14) \qquad K^2 = -\frac{c}{4a\varkappa^2}.$$

Des définitions (7), on tire alors aisément :

$$(15) \qquad \mathcal{E}^2 = \mathcal{H}^2 = \frac{c}{2\varkappa^2 a}\Delta,$$

d'où

$$(16) \qquad H^2 = a^2c^2\left[1 + \frac{1}{ac}(\mathcal{E}^2 + \mathcal{H}^2)\right].$$

Si le terme *ac* est très grand par rapport aux autres, on obtient :

$$(17) \qquad H = ac\sqrt{1 + \frac{1}{ac}(\mathcal{E}^2 + \mathcal{H}^2)} \simeq ac + \frac{1}{2}(\mathcal{E}^2 + \mathcal{H}^2)$$

et nous voyons apparaître la forme classique $1/2(\mathcal{E}^2 + \mathcal{H}^2)$ comme une sorte d'approximation Newtonienne.

Nous n'attachons pas beaucoup d'importance aux formules développées dans cette Note sur la base assez incertaine de l'équation (1). L'essentiel à nos yeux est l'idée que la forme classique $1/2(\mathcal{E}^2 + \mathcal{H}^2)$ pour la densité de l'énergie électromagnétique pourrait être une forme approximative comme l'est la forme $1/2mv^2$ de l'énergie cinétique dans la Dynamique relativiste.

M. **H. Perrier de la Bathie** fait hommage à l'Académie des divers opuscules intéressant la flore et les cultures de Madagascar.

ÉLECTIONS.

M. **René Thiry** est élu Correspondant pour la Section de Mécanique par 23 suffrages contre 9 à M. *Jean Le Roux*, 3 à M. *Robert d'Adhémar* et 3 à M. *Albert Thuloup*.

Par l'unanimité de 40 suffrages, M. **E. Leclainche** est élu Membre du Conseil supérieur d'Hygiène publique de France en remplacement de M. *E. Roux*, décédé.

CORRESPONDANCE.

L'**Association Canadienne Française pour l'Avancement des sciences**, à Montréal, adresse l'expression de ses sentiments de condoléance à l'occasion du décès de M. *P. Painlevé*.

La **Sociedad Cientifica Argentina** adresse l'expression de ses sentiments de condoléance à l'occasion du décès de MM. *P. Painlevé*, *A. Calmette* et *E. Roux*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Mme A. Hée. *Étude des battements électriques. Application à la séismologie et à l'étude des constantes diélectriques. — La fréquence des tremblements de terre en Algérie.*

2° Etsujiro Sunamoto. *L'Éléphant* (en langue japonaise).

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *La distribution limite de la plus grande valeur parmi les plus petites.* Note de M. **E. J. Gumbel**, présentée par M. Émile Borel.

Pour une distribution initiale illimitée à gauche $w(x)$ et pour N observations, la distribution $\mathfrak{w}_N$ de la plus petite valeur est

$$\begin{aligned}\mathfrak{w}_N &= N(1-W)^{N-1}w \\ &= -\frac{d}{dx}(1-W)^N, \end{aligned} \tag{1}$$

où W est la probabilité d'une valeur inférieure à x. La distribution de la plus grande valeur parmi les m plus petites [1] est donc

$$\mathfrak{w}_{N-m+1} = -\binom{N-1}{m-1}\left(\frac{W}{1-W}\right)^{m-1}\frac{d}{dx}(1-W)^N. \tag{2}$$

Le mode de cette distribution sera calculé par

$$W(\tilde{u}_{N-m+1}) = \frac{m}{N}, \tag{3}$$

pourvu qu'on ait vers le commencement de la distribution initiale

$$\frac{w'}{w} = \frac{w}{W}. \tag{4}$$

Cherchons une forme plus simple de la distribution (2) pour de très grandes valeurs de N et des valeurs de $m \ll N$. Développons d'abord W autour du mode. On aura par le procédé déjà employé [2]

$$\begin{aligned}W(x) = \frac{m}{N} &+ \frac{m}{N}(x-\tilde{u}_{N-m+1})\frac{N}{m}w(\tilde{u}_{N-m+1}) \\ &+ \frac{m}{N}\frac{(x-\tilde{u}_{N-m+1})^2}{2!}w^2(\tilde{u}_{N-m+1})\frac{N^2}{m^2}+\ldots,\end{aligned} \tag{5}$$

d'après (3) et (4). Ce sont les trois premiers termes du développement de

$$V(x) = \frac{m}{N}e^{(x-\tilde{u}_{N-m+1})\frac{N}{m}w(\tilde{u}_{N-m+1})}, \tag{6}$$

---

(1) *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 965.

(2) *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1082.

pourvu qu'il soit légitime de poser approximativement

$$(7)\qquad \mathfrak{w}^{(\nu-1)}(\tilde{u}_{N-m+1}) = \frac{\mathfrak{w}^{\nu}(\tilde{u}_{N-m+1})}{W^{\nu-1}(\tilde{u}_{N-m+1})}.$$

La formule (4) n'est que le cas particulier de (7) pour $\nu = 2$.

Nous aurons donc approximativement $[1 - W(x)]^N = e^{-me^{m y}}$; en introduisant la nouvelle variable ${}_m y$ par la transformation *finale*

$$(8)\qquad {}_m y = \frac{N}{m}\mathfrak{w}(\tilde{u}_{N-m+1})(x - \tilde{u}_{N-m+1}).$$

On aura

$$(9)\qquad -\frac{d}{dx}(1 - W)^N = N\mathfrak{w}(\tilde{u}_{N-m+1})e^{m y - m e^{m y}}.$$

En appliquant la même approximation au premier membre de (2) on obtient

$$\binom{N-1}{m-1}\left(\frac{W}{1-W}\right)^{m-1} = \frac{m^{m-1}}{(m-1)!}e^{(m-1)_m y},$$

puisque W est très petite vis-à-vis de 1.

Donc, la forme limite de la distribution de la plus grande valeur parmi les m plus petites sera

$$(10)\qquad \mathfrak{w}_{N-m+1} = \frac{m^m}{(m-1)!}\frac{N}{m}\mathfrak{w}(\tilde{u}_{N-m+1})e^{m_m y - m e^{m y}},$$

où le mode $\tilde{u}_{N-m+1}$ et la probabilité $\mathfrak{w}_{N-m+1}(\tilde{u}_{N-m+1})$ de la distribution (2) sont conservés. Pour $m = 1$ on obtient la distribution finale de la plus petite valeur

$$(11)\qquad \mathfrak{w}_N = N\mathfrak{w}(\tilde{u}_N)e^{{}_1 y - e^{{}_1 y}},$$

Les courbes (10) sont asymétriques. Elles descendent à droite plus vite qu'à gauche. Le calcul de ces valeurs est des plus simple puisque les courbes sont contenues dans des intervalles assez étroits qui se resserrent très vite pour des valeurs croissantes de m. Toutes ces formules sont en stricte analogie avec les formules que nous avons trouvées pour la distribution de la moindre valeur parmi les plus grandes, dont elles peuvent être dérivées en changeant y_m avec $-{}_m y$. Pour les distributions initiales symétriques les distributions des plus petites valeurs parmi les plus grandes et les distributions des plus grandes valeurs parmi les plus petites sont donc simplement symétriques par rapport à l'axe des ordonnées.

GÉOMÉTRIE. — *Sur la théorie des constructions cubiques.*
Note [1] de M. **Richard Obláth**, présentée par M. Élie Cartan.

Nous allons établir le théorème suivant :

Théorème. — *Chaque construction cubique (et biquadratique) est effectuable par un seul rectangle mobile, si nous repérons un point quelconque Q_2 sur un de ses côtés, et le milieu de la distance Q_1Q_2, où Q_1 désigne le sommet du rectangle.*

L'essentiel de ce théorème est l'énoncé qu'*un* seul rectangle suffit, car il est connu que les problèmes cubiques peuvent se construire par deux rectangles [2].

Puisqu'on ramène la résolution de l'équation biquadratique, et celle de l'équation cubique générale, à l'équation réduite

$$b_3 u^3 + b_1 u + b_0 = 0. \tag{1}$$

par des pas n'exigeant que des constructions linéaires et quadratiques, qui sont faciles à exécuter par le rectangle seul, nous nous bornons à résoudre cette équation (1). Notre théorème est donc complètement démontré, si nous réussissons à construire les racines de (1) en n'utilisant que les moyens susmentionnés.

Puisque au cas d'une équation effectivement cubique, $b_0 \neq 0$, il est permis de diviser par b_0; il suffit de considérer l'équation

$$a_3 u^3 + a_1 u + 1 = 0. \tag{1 a}$$

Son terme absolu positif ne spécialise point cette équation, parce que les signes des autres termes en restent arbitraires. Chaque construction cubique, ou biquadratique, dépend donc de la résolution d'une équation de la forme (1 a). C'est notre tâche de construire ses racines par notre instrument.

Le sommet du rectangle soit Q_1, nous marquons sur un de ses côtés la distance Q_1Q_2, dont le milieu soit Q. Sans nuire à la généralité, on peut considérer [3] la distance Q_1Q_2 comme l'unité, $Q_1Q_2 = 1$. Dessinons maintenant un système de coordonnées rectangulaires, dont l'origine soit O,

---

[1] Séance du 27 novembre 1933.

[2] Lill, *Nouv. Ann. de Math.*, 2e série, 6, 1867, p. 359; Adler, *Sitz. Ber. math. natw. Cl. Akad. Wien*, 99, 1890, p. 860. Voir aussi les Rapports Adler, *Th. d. geom. Konstr.*, Leipzig, 1906, p. 259; Vahlen, *Konstr. u. Approx.*, Leipzig, 1911, p. 141; Kubota, *Jahresber. d. deutsch. Math. Ver.*, 37, 1928, p. 71.

[3] Par exemple par la construction de Kürschák (*Math. Ann.*, 55, 1902, p. 597).

et mesurons l'unité sur l'axe des x et sur l'axe des y, l'une et l'autre dans le sens positif, cela donne les points E_1, F_1, le milieu de OE_1 soit E; nous continuons par mesurer la distance $= 1/2$ dans le sens négatif sur l'axe des x pour arriver au point E_0. On a donc $E_0O = OE = EE_1 = 1/2 = Q_1Q$ et $OF_1 = 1$. Dans le point E nous menons la perpendiculaire e à l'axe des abscisses. Or, traçons la droite

$$(a_1 - a_3)x + y + a_3 = 0. \tag{1}$$

Toutes ces lignes et distances sont faciles à obtenir par notre rectangle seul.

Cela posé, mouvons le rectangle de façon que le point Q_2 reste constamment sur la droite C, tandis que l'autre côté du rectangle passe toujours par le point E_0. Les positions du point Q qui, durant le mouvement, sont situées sur la droite (1), soient P_1, P_2, P_3. Menons par la suite une parallèle du point F_1 à l'axe des x, qui coupe les lignes OP_1, OP_2, OP_3 respectivement en U_1, U_2, U_3. Si nous posons $F_1U_1 = u_1$, $F_1U_2 = u_2$, $F_1U_3 = u_3$, les racines cherchées de l'équation (1 a) seront u_1, u_2, u_3.

La vérification de cette construction est basée sur quelques théorèmes connus, surtout sur celui du développement organique de la cissoïde de Newton [1], en vertu duquel le lieu du point Q est la cissoïde

$$x = \frac{1}{1+\lambda^2}, \qquad y = \frac{1}{\lambda(1+\lambda^2)},$$

dont les intersections avec la droite (1) résultent de l'équation (1a), comme le montre un simple calcul [2]. Les racines de cette équation sont en effet les valeurs du paramètre dans les points communs de la droite (1) et de la cissoïde (2). Si nous observons la relation évidente $\lambda = x/y$ tirée du système (2), nous trouvons en effet qu'on a

$$u_1 = \lambda_1, \qquad u_2 = \lambda_2, \qquad u_3 = \lambda_3,$$

c'est-à-dire chaque équation cubique détermine les points d'intersection d'une cissoïde et d'une droite.

Nous venons donc de résoudre tous les problèmes cubiques et biquadratiques par un rectangle. C. Q. F. D.

---

[1] Voir par exemple LORIA, *Spezielle Kurven*, **1**, 2e édition, Leipzig, 1910, p. 39; TEIXEIRA, *Obras sobre Math.*, **4**, Coimbra, 1908; *Traité des courbes spéc. remarq.*, p. 10.

[2] LONDON, *Ztschrift f. Math. u. Phys.*, **41**, 1896, p. 149-151.

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur le nombre de générateurs d'un groupe linéaire borné.* Note [1] de M. H. Auerbach, présentée par M. Élie Cartan.

Théorème. — *Soit* G *un groupe linéaire continu, borné et connexe. Dans tout voisinage de l'élément unité il existe deux générateurs du groupe* G, *c'est-à-dire deux éléments constituant un sous-groupe dénombrable partout dense.*

Ce théorème contient le théorème II de ma Communication précédente [2]. Il a été proposé par M. J. Schreier dans le cas particulier du groupe orthogonal.

Démonstration. — D'après les résultats importants de M. J. v. Neumann [3] G est un groupe réel de Lie. De plus, étant borné, il se décompose en un groupe semi-simple unitaire G_1 et un certain nombre de groupes du premier ordre [4]. Nous allons considérer d'abord le groupe G_1.

Désignons par U une matrice infinitésimale réelle générale [5] du groupe G_1 et par T la matrice correspondante de son groupe adjoint. Dans la décomposition de l'espace des paramètres déterminée par la matrice T, les vecteurs appartenant à la racine zéro forment un sous-groupe abélien γ_1 admettant une base réelle, tandis qu'à toute racine $\alpha \neq 0$ appartient un vecteur et un seul $e_\alpha \neq 0$ tel que $Te_\alpha = \alpha e_\alpha$ [6]. Les racines α étant conjuguées deux à deux on peut supposer que les vecteurs e_α le sont aussi.

---

(1) Séance du 27 novembre 1933.

(2) *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1862.

(3) *Math. Zeitschr.*, 30, 1929, p. 26-27. Voir aussi E. Cartan, *La théorie des Groupes finis et continus et l'*Analysis situs (*Mémorial des Sciences mathématiques*, 42, 1930, p. 22-24).

(4) E. Cartan, *Journ. de Math.*, 9e série, 8, 1929, p. 10-11. Le théorème y est énoncé seulement pour un groupe clos, mais le raisonnement de M. Cartan repose uniquement sur le fait que la forme $\varphi(e)$ est définie ou semi-définie négative. Or cela a lieu dans le cas actuel, puisque toute racine de l'équation caractéristique de la matrice adjointe à une matrice infinitésimale est égale à la différence de deux racines caractéristiques de celle-ci (L. Maurer, *Münch. Ber.*, 1894, p. 305), lesquelles sont toutes purement imaginaires (E. Cartan, *loc. cit.*, 5).

(5) Un élément du groupe infinitésimal est dit *réel*, lorsqu'il correspond à un point réel de l'espace des paramètres. L'élément s'appelle *général*, si la matrice correspondante du groupe adjoint admet le plus grand nombre possible de racines caractéristiques différentes.

(6) Voir E. Cartan, *Thèse* (Paris, Vuibert, 1933), p. 55, ou H. Weyl, *Math. Zeitschr.*, 24, 1926, p. 364-366.

Posons

$$e = \Sigma e_\alpha, \qquad e_1 = \mathrm{T}e = \Sigma \alpha e_\alpha, \qquad \ldots, \qquad e_{p-1} = \mathrm{T}^{p-1} e = \Sigma \alpha^{p-1} e_\alpha,$$

p étant le nombre des racines $\alpha \neq 0$. Ces vecteurs sont réels et indépendants. Les matrices correspondantes V, V_1, ..., V_{p-1} du groupe infinitésimal forment avec celles de la base du sous-groupe γ_1 une base réelle du groupe G_1.

Le groupe infinitésimal composé du groupe γ_1 et des groupes du premier ordre, s'il y en a, engendre un groupe continu abélien et borné H. Or, pour un tel groupe, il existe toujours un seul générateur aussi peu différent de l'élément unité qu'on le veut (¹). Soient donc A un générateur du groupe H et B un générateur du groupe e^{tV}, tous les deux étant choisis dans le voisinage donné de l'élément unité. Le plus petit groupe clos, contenant les éléments A, B, est un groupe de Lie qui contient le groupe H et admet les matrices infinitésimales U, V. Il admet par conséquent toutes les matrices infinitésimales de la base du groupe G_1 précédemment formée, ainsi que celles des groupes du premier ordre. C'est donc le plus petit groupe clos contenant G.

MÉCANIQUE. — *Sur l'établissement de l'équation de Schrödinger.* Note de M. **René Dugas**, présentée par M. Lecornu.

La plupart des exposés de mécanique ondulatoire introduisent l'équation de Schrödinger à partir de la dynamique ordinaire du point matériel ; ils établissent ensuite la forme relativiste de cette équation à l'aide d'une généralisation fondée sur l'emploi d'opérateurs symboliques.

Il est facile d'obtenir par la seule considération de l'équation de Jacobi un résultat à la fois plus direct et plus général.

Soient en effet $ds^2 = g_{ik}\, dx_i\, dx_k\, (i, k = 1, 2, 3)$ l'élément linéaire de l'espace, $\mathrm{U}(x_1, x_2, x_3)$ la fonction des forces, $2\mathrm{T}$ la force vive généralisée (²), $m(\mathrm{T})$ la fonction caractérisant la variabilité de la masse, $\mathrm{J}(\mathrm{U}+\mathrm{E})$ l'intégrale $\int m(\mathrm{T})\, dt$ où l'on a fait la snbstitution $\mathrm{T} = \mathrm{U} + \mathrm{E}$. On suppose donc que le théorème des forces vives est vérifié, E est la constante d'énergie.

(¹) La démonstration de ce théorème sera publiée dans les *Studia Mathematica*, 4.

(²) *Comptes rendus*, **178**, 1924, p. 547 et 1799.

L'équation de Jacobi pour un point matériel $m(\mathrm{T})$ est donc :

$$(1) \qquad g^{ik}\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial x_i}\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial x_k} = 2\mathrm{J}(\mathrm{U}+\mathrm{E}) \qquad \text{avec} \qquad \frac{\partial \mathrm{V}}{\partial t} = -\mathrm{E}.$$

Si en chaque point d'une surface $\mathrm{V}(x_1, x_2, x_3, t) = \text{const.}$ on se déplace sur la normale avec la vitesse

$$(2) \qquad u = -\frac{\dfrac{\partial \mathrm{V}}{\partial t}}{\operatorname{grad} \mathrm{V}} = \frac{\mathrm{E}}{\sqrt{2\mathrm{J}(\mathrm{U}+\mathrm{E})}},$$

on parvient au bout du temps dt sur une surface où l'action a conservé sa valeur initiale.

L'hypothèse essentielle de la mécanique ondulatoire consiste à considérer cette vitesse u comme la vitesse de propagation d'une onde ψ :

$$(3) \qquad \Delta\psi = \frac{1}{u^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = \frac{2\mathrm{J}(\mathrm{U}+\mathrm{E})}{\mathrm{E}^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}.$$

Δ est le laplacien dans l'espace d'élément ds^2, qu'il est inutile d'expliciter.

On suppose, en outre, que la fréquence des ondes répond à la loi de Planck $\mathrm{E} = h\nu$ et que les ondes sont sinusoïdales. L'équation de Schrödinger est alors :

$$(4) \qquad \Delta\psi + \frac{8\pi^2}{h^2}\mathrm{J}(\mathrm{U}+\mathrm{E})\psi = 0.$$

Dans le cas particulier de la dynamique ordinaire,

$$\mathrm{J}(\mathrm{U}+\mathrm{E}) = m_0(\mathrm{U}+\mathrm{E}).$$

Dans le cas particulier de la relativité restreinte,

$$\mathrm{J}(\mathrm{U}+\mathrm{E}) = m_0(\mathrm{U}+\mathrm{E}) + \frac{(\mathrm{U}+\mathrm{E})^2}{2c^2},$$

on retrouve ainsi les équations connues [1].

D'une manière générale, si la masse est une fonction de degré p de la force vive généralisée, l'équation de Schrödinger est de degré $p+1$ en $\mathrm{U}+\mathrm{E}$.

On sait qu'historiquement L. de Broglie a introduit la mécanique ondu-

---

[1] D'une manière précise on obtient ici l'équation relativiste sous la forme donnée par M. E. Bloch (*L'ancienne et la nouvelle théorie des quanta*, 1930, p. 278), car E diffère de m_0c^2 de l'énergie totale relativiste.

latoire dans le cas d'un point matériel libre, suivant la dynamique de la relativité restreinte.

A un paquet d'ondes stationnaire dans le système propre correspondent, dans un autre système de référence animé d'une translation uniforme par rapport au premier, des ondes planes dont L. de Broglie a déduit les relations essentielles de la nouvelle mécanique. En fait les travaux de Schrödinger ont révélé que la dynamique classique elle-même comportait une extension ondulatoire. L'exposé qui précède n'a d'autre objet que de montrer que la dynamique ordinaire, celle de la relativité restreinte et d'une manière générale la dynamique de masse variable, extension immédiate de la première qui comprend en particulier la seconde, se présentent d'une manière absolument homogène au regard de la mécanique ondulatoire. Un retour de (4) à l'équation de Jacobi montre en effet que, du point de vue analytique, la nouvelle mécanique entraîne essentiellement l'introduction d'un facteur de la forme $(hi/2\pi)\Delta V$ dans l'équation de Jacobi.

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Sur les conséquences possibles de l'emploi, dans les moteurs, de carburants à haute valeur antidétonante.* Note de MM. **Bonnier** et **Moynot**, présentée par M. E. Jouguet.

On sait que la substitution, dans un moteur à explosions, d'un carburant très indétonant à un carburant détonant produit, toutes choses égales d'ailleurs, et entre autres effets, une modification du bilan thermique. La chaleur évacuée par les parois diminue, tandis que la chaleur évacuée par l'échappement augmente. Il peut ainsi en résulter des troubles de fonctionnement, principalement aux soupapes.

Pour préciser ces notions, nous avons entrepris, à la Station nationale de Bellevue, une série d'expériences sur un moteur à compression variable (le moteur du C. F. R.) de 630^{cm^3} de cylindrée, tournant à 600 t/mn, et refroidi par un mélange d'eau et d'éthylglycol à 150°.

Un couple thermoélectrique était placé dans le collecteur d'échappement, aussi près que possible (7^{cm}) de la tige de la soupape d'échappement, et ce sont les variations de la température qu'il indique que nous avons étudiées en fonction du taux de compression du moteur et de la valeur antidétonante du carburant.

Partant d'une essence de base dont le nombre d'octane était 64 (research method, 150°), et d'un réglage de carburation un peu riche (10 pour 100 d'excès d'essence), nous avons obtenu les résultats suivants :

Carburant.	Nombre d'octane.	Température d'échappement des gaz pour un taux de compression ρ de 3,5.	4.	4,5.	5.	5,5.	6.	6,5.	7.
Essence additionnée de plomb tétraéthyle. — Réglage constant.									
Essence	64	–	516	496	466	434	–	–	–
Ess. + 0,02 % $PbEt^4$	72	–	**530**	515	490	459	–	–	–
Ess. + 0,04 % $PbEt^4$	77		530	**517**	498	473			
Ess. + 0,06 % $PbEt^4$	79	–	530	517	498	482	–	–	–
Ess. + 0,08 % $PbEt^4$	80	–	529	518	498	482	–	–	–
Ess. + 0,10 % $PbEt^4$	80	–	530	517	498	482	–	–	
Essence additionnée de benzol. — Réglage constant.									
Essence	64		516	496	466	434			
Ess. + 20 % benz.	71	–	529	514	487	458	–	–	
Ess. + 40 % benz.	79	–	**539**	527	508	483	–		
Ess. + 60 % benz.	88	–	539	**528**	516	498	466		
Ess. + 80 % benz.	97	–	534	528	522	512	**502**	488	–
Benzène	–	–	528	522	514	508	500	493	486
Essence additionnée de benzol. — Richesse constante.									
Essence	64	–	516	496	466	434	–	–	–
Ess. + 20 % benz.	71	–	528	514	487	458	–	–	–
Ess. + 40 % benz.	79	–	**539**	525	508	481	–	–	–
Ess. + 60 % benz.	88	–	540	**530**	518	500	470	–	–
Ess. + 80 % benz.	97	–	543	535	528	**520**	510	498	–
Benzène			543	536	528	520	514	510	505
Essence additionnée d'éthanol. — Réglage constant.									
Essence	64	494	466	436	405	374	–	–	–
Ess. + 10 % éth.	73	503	489	476	431	397	–	–	–
Ess. + 20 % éth.	83	**525**	515	500	471	432	–	–	–
Ess. + 40 % éth.		535	526	520	512	504	**487**		
Ess. + 60 % éth.	–	513	508	498	491	483	474	–	–
Ess. + 80 % éth.	–	499	494	486	480	474	469	464	–
Éthanol	–	507	504	499	492	492	481	477	–
Essence additionnée d'éthanol. — Richesse constante.									
Essence	64	**545**	536	510	474	431	–	–	–
Ess. + 10 % éth.	73	546	**540**	525	499	465	433		
Ess. + 20 % éth.	83	545	540	**531**	518	493	468	446	–
Ess. + 40 % éth.	–	545	538	530	521	**515**	504	491	–
Ess + 60 % éth.	–	545	540	532	524	517	512	**506**	
Ess. + 80 % éth.	–	542	539	531	524	517	512	507	497
Éthanol	–	540	536	526	518	510	503	491	466

N. B. — Les nombres en caractères gras indiquent la disparition approximative de la détonation.

Dans leur ensemble, ces résultats se représentent schématiquement suivant le diagramme ci-dessous, dont l'examen conduit aux observations et conclusions ci-après :

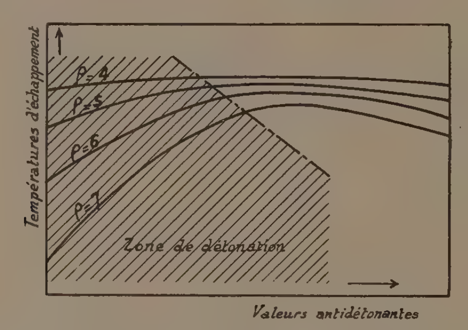


Diagramme schématique de la variation des températures d'échappement avec la valeur antidétonante du carburant.

1° Dans la zone où la détonation est perceptible à l'oreille, la température d'échappement croît avec la valeur antidétonante du carburant, et d'autant plus vite que le taux de compression est plus élevé ;

2° Hors de cette zone, c'est-à-dire quand la détonation a pratiquement cessé, la température d'échappement demeure pratiquement invariable;

3° La température décroît naturellement si l'on élève le taux de compression, et d'autant plus vite que le carburant est plus détonant.

On peut en conclure que l'adoption de carburants à haute valeur antidétonante n'a pas le même effet sur tous les moteurs :

Sur un moteur qui est normalement en régime de détonation (comme c'est le cas pour beaucoup de moteurs d'aviation), le changement de carburant produira une élévation des températures d'échappement.

Sur les moteurs moins poussés, et peu ou pas sujets à la détonation (moteurs d'automobile ordinaires) la variation des températures d'échappement est beaucoup moins sensible.

Ces conclusions ont été vérifiées, pour les moteurs d'aviation, par le dépouillement des résultats d'essais faits à Chalais-Meudon et publiés par M. Champsaur (Publications techniques du Ministère de l'Air), pour les moteurs d'automobile, par des essais au banc effectués à Bellevue.

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur les intégrales uniformes du problème des trois corps.* Note de M. **Jean Chazy**, présentée par M. Ernest Esclangon.

On énonce souvent un théorème célèbre de Poincaré en disant que le problème des trois corps n'admet pas d'autre intégrale uniforme que des combinaisons des intégrales des forces vives et des aires, sans ajouter en fonction de quelles variables et quel domaine l'intégrale est supposée uniforme. Précisons l'énoncé de Poincaré.

Considérons les coordonnées cartésiennes ξ, η, ζ de la masse m_3 par rapport au centre de gravité des masses m_1 et m_2, les coordonnées x, y, z de la masse m_2 par rapport à la masse m_1, et supposons que les deux mouvements osculateurs correspondants soient elliptiques : les intégrales qui se ramènent aux quatre intégrales classiques sont les intégrales qui sont fonctions analytiques des dix élememts a, e, i, ϖ, Ω de ces deux mouvements osculateurs, qui sont d'autre part fonctions périodiques et holomorphes de $-\infty$ à $+\infty$ des deux anomalies moyennes, et enfin fonctions holomorphes des masses au voisinage de la valeur zéro des masses m_2 et m_3.

Si l'on imagine que l'on représente les douze variables ξ, η, ζ, x, y, z, ξ', η', ζ', x', y', z' dans l'espace à douze dimensions, il résulte du théorème de Poincaré qu'il ne peut exister, en outre des combinaisons des intégrales des forces vives et des aires, et pour des valeurs arbitraires des masses, d'intégrale uniforme par rapport à ces douze variables dans la région où sont représentés deux faisceaux, si déliés soient-ils, de mouvements osculateurs elliptiques : car, par substitution des expressions classiques des coordonnées et des vitesses en fonction des éléments elliptiques, on déduirait une intégrale qui mettrait en défaut l'énoncé précédent. Mais le théorème de Poincaré ne s'oppose pas à ce qu'en dehors des intégrales classiques, il existe des intégrales uniformes dans une autre région de l'espace à deux dimensions. Et effectivement j'ai obtenu de telles intégrales.

Par suite encore, si l'on dit qu'en dehors des intégrales classiques et en fonction des douze mêmes variables, une intégrale ne peut être uniforme dans tout l'espace à douze dimensions, on réduit la précision du théorème de Poincaré : Painlevé à étendu dans une autre direction le théorème ainsi réduit en montrant que l'intégrale considérée ne peut pas même être fonction uniforme des six dérivées ξ', η', ζ', x', y', z', dans tout l'espace à six dimensions. Donc ce théorème complémentaire de Painlevé ne peut

s'opposer non plus à l'existence d'intégrales définies et uniformes dans une partie seulement de l'espace à douze dimensions, comme celles que je vais indiquer.

Dans des travaux antérieurs, j'ai montré que l'espace à douze dimensions est divisé par les trajectoires du problème des trois corps en cinq régions déterminées comme il suit, si l'on écarte les mouvements aboutissant à un choc des trois corps. La région extérieure ou hyperbolique est remplie par les trajectoires sur lesquelles, quand le temps croît indéfiniment dans l'un et l'autre sens, les trois distances mutuelles sont des infiniment grands d'ordre 1 par rapport au temps. Trois autres régions sont remplies par les trajectoires sur lesquelles deux distances mutuelles sont des infiniment grands d'ordre 1 par rapport au temps, et la troisième, la même dans une même région, est finie. La cinquième région est remplie par les trajectoires sur chacune desquelles et dans chaque sens, ou bien les trois distances mutuelles sont bornées, ou bien tantôt ces trois distances sont bornées et tantôt deux d'entre elles sont arbitrairement grandes et la troisième est bornée. C'est dans cette cinquième région que sont représentés les couples de mouvements osculateurs elliptiques, et d'une façon générale les mouvements les plus importants dans l'approximation des mouvements planétaires.

En outre, sur chaque trajectoire hyperbolique et quand le temps croît indéfiniment dans l'un et l'autre sens, les six dérivées ξ', η', ζ', x', y', z' tendent vers des limites finies qui sont fonctions analytiques des valeurs à un instaut des douze variables ξ, η, ζ, x, y, z, ξ', η', ζ', x', y', z' : donc les carrés des sommes et les carrés des différences des deux valeurs limites de chaque dérivée sont deux intégrales uniformes dans la région hyperbolique, et définissent chacun une famille de surfaces dont une seule passe en un point arbitraire de cette région. De même, dans la région où la masse m_3 s'éloigne indéfiniment des deux masses m_1 et m_2 restent à distance finie l'une de l'autre, les trois dérivées ξ', η', ζ' et les douze éléments osculateurs, qui finissent par être ici, les uns elliptiques, les autres hyperboliques, tendent sur chaque trajectoire et dans l'un et l'autre sens, vers des limites finies, et chacune de ces quantités définit encore deux intégrales uniformes dans la région considérée.

Parmi les intégrales ainsi définies, celles qui existent à la fois dans cette dernière région et dans la région hyperbolique déterminent dans la région totale une famille de surfaces dont une seule passe en un point arbitraire. Et les surfaces séparant les cinq régions de trajectoires se retrouveut

comme surfaces particulières parmi les surfaces obtenues. On constate d'ailleurs que les intégrales correspondant à ces surfaces de séparation ne se réduisent pas à des combinaisons des intégrales des forces vives et des aires.

Ajoutons que, contrairement au théorème de Poincaré, le théorème de Bruns s'applique aux intégrales que nous venons de définir : si l'une de ces intégrales ne se réduit pas à une combinaison des quatre intégrales classiques, elle ne peut être fonction algébrique des douze variables considérées, ni même, selon le complément apporté par Painlevé au théorème de Bruns, fonction algébrique seulement des six dérivées ξ', η', ζ', x', y', z'. Notamment les surfaces de séparation des cinq régions de trajectoires ne sont pas des surfaces algébriques.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Les lois fondamentales de l'onde de L. de Broglie dans la Gravifique de Th. De Donder.* Note [1] de M. **Jules Géhéniau**, présentée par M. L. de Broglie.

En partant des équations relativistes [2] du mouvement d'un point matériel électrisé, dans un champ *gravifique* $g_{\alpha\beta}$ et *électromagnétique* Φ_α *quelconque*, nous en déduisons les formules fondamentales de L. de Broglie relatives à la vitesse et la fréquence de l'onde de phase, ainsi qu'à la vitesse de groupe de Lord Rayleigh.

1. *Mouvement des points matériels électrisés dans l'espace géométrique* x^1, x^2, x^3. — Soit $S_0 \equiv S_0(x^1, \ldots, x^4; C^1, C^2, C^3)$ une intégrale *complète* de l'équation

$$(1) \quad J^*(S_0) \equiv g^{\alpha\beta}\left(\frac{\partial S_0}{\partial x^\alpha} - \frac{e_0}{c}\Phi_\alpha\right)\left(\frac{\partial S_0}{\partial x^\beta} - \frac{e_0}{c}\Phi_\beta\right) - (m_0 c)^2 = 0 \qquad (\alpha, \beta = 1, \ldots, 4).$$

Le mouvement de toute particule de charge e_0 et de masse au repos m_0 est alors exprimé par

$$(2) \qquad \frac{\partial S_0}{\partial C^i} = C_i^* \qquad (i = 1, 2, 3),$$

$$(3) \qquad -\frac{\partial S_0}{\partial x^i} = p_i \qquad (i = 1, 2, 3),$$

---

[1] Séance du 27 novembre 1933.

[2] Th. De Donder, *Gravifique einsteinienne*, Paris, Gauthier-Villars, 1921, équations (356) à (362), et *Mém. des Sciences math.*, fasc. XIV, Paris, Gauthier-Villars, relations (268) et (270).

où $x^4 \equiv t$ est la variable *temporelle* et où C_i^* sont trois nouvelles constantes d'intégration. On a, en outre [1],

$$p_i = - m g_{i\alpha} v^\alpha - \Phi_i \frac{e_0}{c} \qquad (i = 1, 2, 3), \tag{4}$$

$$- \frac{\partial S_0}{\partial t} \equiv p_4 = - m g_{4\alpha} v^\alpha - \Phi_4 \frac{e_0}{c} \qquad (\alpha = 1, \ldots, 4), \tag{5}$$

où v^i sont les composantes de la vitesse du corpuscule considéré. On a posé

$$m \equiv m_0 \frac{c}{V}, \qquad V^2 \equiv g_{\alpha\beta} v^\alpha v^\beta \qquad \text{et} \qquad v^4 \equiv 1. \tag{6}$$

2. *Onde associée au point matériel électrisé.* — L'élément linéaire de l'espace géométrique sera défini, à tout instant t, par la forme quadratique habituelle

$$(\delta l)^2 \equiv g'_{ij} \delta x^i \delta x^j \qquad (i, j = 1, 2, 3), \tag{7}$$

où $g'_{ij} \equiv - g_{ij}$. Le mineur normé de l'élément g'_{ij} du déterminant $\| g'_{ij} \|$ sera désigné par g'^{ij}. Considérons maintenant l'équation

$$S_0(x^i, t, C^i) = C \qquad (i = 1, 2, 3), \tag{8}$$

où S_0 est encore une intégrale complète de (1). Cette équation représente, à chaque instant t et pour tout système de valeurs données aux constantes C_i et C, *une surface d'onde*. Celle-ci se propage dans l'espace x^1, x^2, x^3 avec une vitesse de transport, normale à l'onde,

$$\mathcal{V} = - \frac{\partial S_0}{\partial t} : \sqrt{g'^{ij} \frac{S_0}{\partial x^i} \frac{\partial S_0}{\partial x^j}}. \tag{9}$$

Grâce à (4), (5) et (6), et en posant

$$p \equiv \sqrt{g'^{ij} p_i p_j}, \qquad H \equiv - p_4, \tag{10}$$

la formule (9) devient

$$\boxed{\mathcal{V} = \frac{H}{p}} \tag{12}$$

Dans un champ de Minkowski dépourvu de champ électromagnétique, ou pour une particule non électrisée, on retrouve, à partir de (11), la première formule fondamentale de L. de Broglie :

$$\mathcal{V} . v = c^2, \qquad \text{où} \quad v \equiv \sqrt{g'_{ij} v^i v^j}. \tag{12}$$

---

[1] *Loc. cit.*

3. *Fréquence et longueur d'onde de l'onde associée.* — La fonction H représente la valeur absolue de l'énergie totale du corpuscule. Nous pouvons donc définir la *fréquence* ν et la *longueur d'onde* λ de l'onde associée en posant

$$\mathrm{H} \equiv h\nu \quad \text{et} \quad \mathcal{V} \equiv \lambda\nu, \tag{13}$$

où h est la constante de Planck. De (11) et (13) on tire

$$\boxed{\lambda = h/p.} \tag{14}$$

Lorsque les potentiels g_{i4}, Φ_i sont identiquement nuls, on déduit de (14), grâce à (12) et (4), la formule de L. de Broglie, à savoir $\lambda = h/mv$.

Remarques. — *a.* On peut exprimer H en fonction des variables canoniques x^i, p_i et de t; on aura alors, en vertu des équations canoniques du mouvement du corpuscule étudié,

$$\frac{d\mathrm{H}}{dt} = \frac{\partial \mathrm{H}}{\partial t} + \frac{\partial \mathrm{H}}{\partial p_i}\frac{dp_i}{dt} + \frac{\partial \mathrm{H}}{\partial x^i}\frac{dx^i}{dt} = \frac{\partial \mathrm{H}}{\partial t}. \tag{15}$$

Il en résulte, grâce à (13), que ν sera un invariant le long de la trajectoire de la particule, si $\partial\nu/\partial t \equiv 0$.

b. Faisons $g_{i4} \equiv 0$. Le calcul montre alors qu'on a, pour la *vitesse de groupe u de Lord Rayleigh*,

$$\boxed{\frac{1}{u} \equiv \frac{\partial \lambda^{-1}}{\partial \nu} = \frac{m}{p} - \frac{e_0 \Phi_i v^i}{pc}.} \tag{16}$$

Dans le cas où les Φ_i sont identiquement nuls, on déduit de (16) que $u = v$.

CHALEUR. — *Mesure absolue des coefficients de conductibilité thermique des gaz.* Note de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. A. Cotton.

On sait que la principale difficulté de cette mesure réside dans les phénomènes de convection qui accompagnent un phénomène de conduction dans les gaz, la convection naturelle elle-même passant pour un phénomène mal défini.

En réalité, nous avons trouvé que dans ces études aérodynamiques, les mesures devenaient très concordantes moyennant certaines précautions essentielles, mais fort simples : températures aussi uniformes que possible

pour les corps qui échangent de la chaleur, enceintes rigoureusement closes vers le haut lorsque les corps sont plus chauds que le milieu ambiant, et simplicité du dispositif géométrique.

Ces précautions ont leur pleine efficacité dans la mesure du coefficient de conductibilité si l'on utilise d'autre part une méthode de principe judicieux. Or, pour des raisons trop complexes qu'on ne peut analyser ici, les méthodes de régime permanent sont d'une application très pénible et risquée, dans le cas des isolants, et la méthode de choix est alors une méthode de régime variable : on mesure la constante de temps du refroidissement d'un corps de capacité calorifique connue, isolé par la résistance calorifique à mesurer. D'où la description de notre appareil :

Le corps chauffé est un cylindre A vertical de duralumin de 4^{cm} de diamètre et de 15^{cm} de longueur, qu'un enroulement intérieur, en très bon contact avec lui, permet de porter en quelques minutes, à une température supérieure d'une quinzaine de degrés à celle de son enceinte; et cette enceinte est un bloc cylindrique B, de même substance, dont les parois ont 15^{mm} d'épaisseur, qui enveloppe complètement le corps A. Des cales, disposées de manière à n'avoir qu'une conductance insignifiante, maintiennent les deux corps séparés par une distance constante d'un demi-millimètre environ.

Le refroidissement de A échauffe un peu B, qui finit par se refroidir dans l'air ambiant. La théorie de l'expérience n'offre aucune difficulté, mais il serait assez pénible d'en déduire numériquement la résistance R de la couche d'air. Il est beaucoup plus immédiat d'opérer de la manière suivante :

La capacité calorifique de A étant C, si, de part et d'autre de la température V, A se refroidit, en Δt secondes, de ΔV degrés, l'enceinte étant à la température moyenne W, on a, en écrivant que la chaleur passe du corps chaud à l'enceinte,

$$C\,\Delta V = \frac{V - W}{R}\,\Delta t,$$

d'où la valeur de CR, que l'on déduit de la moyenne de plusieurs observations. Nous avons trouvé, pour l'appareil susvisé, une constante de temps CR d'environ 6 minutes.

La capacité C est connue *a priori :* le mieux est de la déduire de la masse de A, de la composition du duralumin, et de la chaleur spécifique des constituants. R est rattachée au coefficient k de conductibilité (réel ou

apparent) par la formule

$$R = \frac{1}{k}\frac{\varepsilon}{S},$$

S étant la surface d'échange thermique, ε l'épaisseur moyenne de la couche d'air, que l'on a déterminée d'une manière très sûre par la quantité d'huile (de densité connue) nécessaire pour remplir l'espace (A — B).

Nous avons trouvé $k = 5,7.10^{-5}$ cal/cm/degr/sec., ce qui est exactement le chiffre le plus récent admis pour la conductibilité de l'air, à 25°C., température de notre expérience.

Malgré sa disposition verticale, notre appareil n'était donc le siège d'aucun phénomène de convection, et par suite il permet la mesure correcte, en valeur absolue, des coefficients de conductibilité. En le rendant parfaitement étanche (ce qui n'offre aucune difficulté), on peut l'utiliser avec n'importe quel gaz.

On remplacerait avec avantage le duralumin par un alliage d'argent à 10 pour 100 de cuivre, tout aussi facile à travailler, et notablement plus conducteur encore.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur le mécanisme de la rectification dans les redresseurs sulfure cuivrique-magnésium.* Note de M. **Michel Anastasiades**, présentée par M. Paul Janet.

Les redresseurs Elkon du commerce présentent des analogies remarquables avec le système redresseur que nous avons étudié dans une Note précédente [1].

Un élément du redresseur Elkon est constitué par un disque de CuS (poudre fortement pressée et chauffée) en contact avec la face oxydée d'un disque de Mg. L'ensemble du redresseur présente la série des contacts suivants :

Pb/CuS/Mg.

Ruben [2], qui a inventé ce type de redresseur, localise le siège du redressement au contact sulfure cuivrique-magnésium. D'après lui, le mécanisme de la rectification est électrochimique, le passage du courant provoquant une électrolyse sèche à travers le contact.

---

[1] *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 677.

[2] Ruben, U. S. Patent 1.751.361, 1930, et U. S. Patent 1.649.741, 1927.

Bernstein, Rinke et Guthell [1] ont étudié, à l'aide d'un oscillographe, les redresseurs Elkon. Ils ont démontré l'absence totale des phénomènes électrochimiques et croient que le mécanisme de la rectification est de nature électrothermique plutôt qu'électrochimique.

De plus, leur étude leur a permis de localiser le siège du redressement, en certains points seulement du contact sulfure cuivrique-magnésium, ces points formant contact par soudure, tandis que le reste forme contact par pression.

La formation de ces contacts par soudure est due au jaillissement d'un arc entre le magnésium et le sulfure cuivrique, à travers la couche isolante de l'oxyde de magnésium qui se trouve percée.

Un examen attentif de ces contacts par soudure nous a révélé la présence d'un corps gris, à cassure d'acier sur la surface et dans la masse même du sulfure cuivrique.

Ce même corps se forme encore, quand on produit des étincelles entre le CuS et des électrodes en cuivre ou nickel.

En attaquant ce corps, avec HNO_3 étendu et chaud, on remarque un changement de couleur, le gris virant au bleu. Cette même transformation se produit plus profondément, quand on expose ce corps à l'action du soufre bouillant.

La détection d'un courant alternatif faible au moyen d'une pointe de Ni, en contact avec ce corps gris, donne un courant détecté de sens inverse de celui qui est donné quand le contact se fait avec le sulfure cuivrique.

Nous croyons donc pouvoir identifier ce corps avec le sulfure cuivreux (Cu^2S), qui réagit de la même façon avec les réactifs utilisés.

Sa formation s'explique aisément par suite de la chaleur dégagée lors du jaillissement de l'arc, chaleur qui transforme le sulfure cuivrique en sulfure cuivreux, suivant l'équation

$$CuS = Cu^2S + S$$

L'apparition du soufre libre, à la surface de contact CuS/Mg après un long fonctionnement, justifie cette transformation.

Le redresseur Elkon est donc constitué aux régions de contacts par soudure, qui ont les seuls sièges du redressement, par la série des contacts suivants : Pb/CuS/Cu^2S/Mg.

---

[1] BERNSTEIN, *Physical Review*, 39, 1930, p. 1425.

Mais comme nous l'avons vu [1], un tel système présente des propriétés rectifiantes remarquables, par suite de la différence de la dissymétrie entre les caractéristiques statiques à travers les deux contacts qui sont ici les Pb/CuS et Mg/Cu^2S.

D'après la théorie, le contact principal doit être le sulfure cuivreux-magnésium. Le courant redressé est en effet dirigé suivant la direction du passage facile de ce contact (du Cu^2S vers le Mg).

Le courant inverse qu'on remarque pour des différences de potentiel petites doit être attribué au contact secondaire plomb-sulfure cuivrique, pour les mêmes raisons théoriques, que nous avons indiquées pour l'explication du mécanisme du redressement du redresseur Cu/CuS/Cu^2S/Cu.

Le vieillissement des redresseurs Elkon serait dû à la formation des dendrites de CuS, shuntant la masse de Cu^2S et réduisant par conséquent sa grande résistivité.

Finalement, la régénération de ces redresseurs, après claquage, s'explique par la création de nouveaux sièges de redressement, résultant de la formation de l'arc.

MAGNÉTISME. — *Aimantation permanente des terres cuites.* Note [2] de M. E. Thellier, présentée par M. Ch. Maurain.

Les terres cuites (briques, poteries) dont le refroidissement a eu lieu dans un champ magnétique constant sont aimantées. On admet généralement (Folgheraiter, Mercanton, Brunhes) que cette aimantation permanente, faible mais très stable, a pour direction en chaque point la direction du champ magnétique dans lequel la terre s'est refroidie après cuisson. J'ai vérifié directement cette propriété en me plaçant le plus près possible des conditions suivantes : terre homogène, cuite uniformément dans un champ magnétique uniforme.

La terre est un mélange en parties égales d'argile de Noron et de sable un peu ferrugineux. La pâte préparée avec soin a été moulée en cubes (5^{cm},6 de côté) et en parallélépipèdes ($21 \times 10,5 \times 5^{cm},5$).

Ces pièces, bien séchées, ont été cuites dans les grands fours à porcelaine

(1) *Loc. cit.*

(2) Séance du 27 novembre 1933.

de la Manufacture nationale de Céramique de Sèvres (partie supérieure des fours A et B). Cubes et parallélépipèdes étaient orientés dans le four de diverses façons mais avaient tous une paire de faces horizontales. Ma vérification n'a porté que sur les inclinaisons; on trouvera plus loin pour chaque échantillon l'inclinaison I de l'aimantation sur la face horizontale et l'inclinaison I′ du champ dans le four au point où a été cuit l'échantillon.

Les fours étant très grands, on peut y pénétrer facilement et mesurer l'inclinaison du champ en différents points avec une boussole d'inclinaison ordinaire. Chaque four est garni extérieurement de barres de fer; l'inclinaison à l'intérieur est très différente de l'inclinaison normale du champ terrestre et elle varie, régulièrement, mais assez rapidement d'un point à un autre. Les barres de fer extérieures au four ne s'échauffent pas beaucoup pendant les cuissons et l'on peut admettre que le champ magnétique dans le four chaud est identique au champ étudié dans le four froid. J'ai fait un assez grand nombre de mesures qui permettent de donner à moins de 1° près l'inclinaison I′ du champ dans le four au point où se trouvait le centre de chaque échantillon mis à cuire.

Les aimantations prises par chacun des objets cuits ont été mesurées à l'aide du premier des deux appareils sommairement décrits dans une Note précédente [1]. Cet appareil permet de mesurer les trois composantes de l'aimantation d'un parallélépipède uniformément aimanté, normales aux trois séries de faces. On peut donc calculer facilement : l'intensité $\mathcal{J}$ d'aimantation (donnée dans les tableaux en unités EM) et la direction de cette aimantation, en particulier son inclinaison I sur la face qui était horizontale pendant la cuisson.

J'ai fait trois cuissons successives :

Première cuisson (au four B). — Trois cubes et deux parallélépipèdes (briques) placés en différents endroits du four.

Échantillons.	C_1.	B_1.	C_2.	B_2.	C_3.
$\mathcal{J}\times 10^4$........	86,5	80,5	75	90	70,5
I..............	81°45′	82°45′	83°30′	84°15′	84°
I′..............	81°	80°30′	81°	81°30′	81°30′

Deuxième cuisson (au four A). — A température plus basse, de l'ordre de 750° au lieu de 900°. Les aimantations sont très faibles : $\mathcal{J}$ est compris entre 0,4 et $0,5\times 10^{-4}$.

---

[1] *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 232.

Ces aimantations sont trop faibles pour donner des valeurs correctes d'inclinaison, les déviations à lire au magnétomètre étant inférieures à 10mm.

Troisième cuisson (au four B). — A température inférieure à celle atteinte dans la première cuisson.

Dix cubes, dont huit sont groupés de manière à former un cube de côté double. C_4 et C_5 ont été cuits en un autre point du four. C_1 déjà aimanté par la première cuisson a été placé de façon que la composante horizontale de sa première aimantation soit de sens opposé à celle du champ magnétique au cours de la nouvelle cuisson.

Cubes..	C_{12}.	C_7.	C_9.	C_8.	C_{11}.	C_4.	C_{10}.	C_6.	...	C_5.	C_1.
$\mathcal{J} \times 10^4$.	36,5	37,5	37	35,5	36,5	33,5	40,5	32,5	...	32,5	113
I.......	72°15′	71°30′	72°45′	72°30′	72°45′	72°30′	72°45′	71°30′	...	72°45′	73°45′
I′......	72°45′	73°	73°15′	73°15′	73°45′	73°45′	73°30′	73°45′	...	72°15′	71°

Ces tableaux montrent :

1° Une uniformité d'aimantation approchée : les 8 cubes cuits dans des conditions voisines ont des intensités d'aimantation pas trop différentes. D'ailleurs, la mesure magnétométrique montre que les charges magnétiques de deux faces opposées dans un même échantillon sont à peu près égales.

2° Il y a coïncidence assez bonne entre I et I′. Les différences trouvées sont de l'ordre des erreurs de mesure : aux erreurs sur I et I′ (environ 30′) s'ajoutent en effet d'une part une erreur provenant de l'homogénéité imparfaite des objets cuits, d'autre part une erreur due aux légers déplacements des objets pendant la cuisson (environ 1° pour C_6 et C_7).

3° L'aimantation acquise dépend beaucoup de la température de cuisson. Une nouvelle cuisson efface la première, même à température plus basse semble-t-il; mais dans les conditions ordinaires l'aimantation acquise semble très stable. Les mesures de $\mathcal{J}$ et I reprises après 6 mois ont donné des écarts faibles (30′ au plus pour I).

Ces quelques résultats constituent une vérification directe, au moins approchée, des hypothèses émises sur l'aimantation des terres cuites.

Une terre cuite uniformément dans un champ magnétique uniforme s'aimante uniformément, cette aimantation dépendant beaucoup des conditions de cuisson (durée, température, atmosphère du four).

L'aimantation permanente ainsi acquise est dirigée comme le champ magnétique ayant agi pendant la cuisson et surtout pendant le refroidissement.

Cette aimantation ne semble altérée ni par le champ terrestre où demeurent les pièces cuites, ni par les variations ordinaires de température qu'elles subissent.

MAGNÉTO-OPTIQUE. — *Sur l'extinction magnétique de la fluorescence des molécules diatomiques de soufre.* Note de M. **J. Genard**, présentée par M. A. Cotton.

Bien que l'extinction magnétique de la fluorescence de l'iode soit connue depuis assez longtemps déjà, bien peu de résultats sont établis à l'heure actuelle sur l'influence éventuelle du champ magnétique sur la fluorescence d'autres vapeurs. En effet, il a été possible seulement de mettre en évidence une extinction analogue — mais beaucoup plus faible — de la fluorescence des molécules de tellure [1].

Nous avons cherché à déceler également une telle perturbation dans le cas de la vapeur diatomique de soufre. Le travail a été poursuivi à l'aide du gros électroaimant de l'Académie des Sciences.

La fluorescence de S_2 a été excitée par une lampe à Hg très intense dans une petite ampoule de quartz de 6mm de diamètre. Cette ampoule, enfermée dans des fours régulateurs de pression et de température, était placée dans l'entrefer de l'électroaimant.

On sait que la lumière de fluorescence émise est constituée de plusieurs séries de multiplets et de doublets de résonance excités par les raies du Hg : λ2894, 2968, 3022, 3126, 3132. Ces séries émises dans l'ultraviolet ont conservé cependant dans le visible une intensité suffisante pour y être observées aisément. A titre de contrôle, nous avons photographié le spectre de fluorescence à la fois dans le visible et dans l'ultraviolet. Les spectrographes employés (Huet à deux prismes pour le visible, Jobin type Zélande pour l'ultraviolet) permettaient de séparer aisément les termes des différentes séries.

Chacun de nos clichés portait toujours un spectre sans champ magnétique, un spectre avec champ de 40000 gauss et un groupe de marques d'intensité. Les précautions photométriques classiques étaient observées tant lors de la prise des clichés que lors de leur développement; une attention spéciale a été portée sur la constance des températures des fours.

Contrairement a ce qui a été observé antérieurement pour les fluorescences de l'iode et du tellure, l'action du champ magnétique est ici plus complexe. Dès le premier coup d'œil, on remarque que, à côté de termes

---

[1] Smoluchowski, *Zeitsch. für Physik*, 85, 1933, p. 191.

fortement éteints, il en est d'autres sur lesquels le champ paraît n'avoir aucune influence notable; il en est enfin un certain nombre d'autres qui apparaissent nettement renforcés.

Dans le présent travail, nous donnerons les résultats qualitatifs du dépouillement des clichés; des mesures plus complètes seront publiées ultérieurement.

λ excitatrices.	
	Séries de multiplets.
2894	Termes très fortement affaiblis.
2968	Assez fortement affaiblis.
3022	Affaiblis.
3126	Diminués, sauf peut-être le quatrième terme positif qui paraît garder sensiblement la même intensité.
3132	Non affaiblis, peut-être même légèrement augmentés, sauf le premier terme antistokes qui est légèrement affaibli.
	Séries de doublets.
3126	Très fortement augmentés.
3132	id.

Du point de vue théorique, il est peut-être difficile d'interpréter complètement ces résultats; il serait nécessaire, pour y arriver, de connaître avec précision les valeurs des passages de vibration des bandes d'absorption recouvertes par les raies excitatrices; notre connaissance actuelle de ces bandes et de la structure des raies excitatrices est encore insuffisante à ce sujet.

Il est cependant intéressant de remarquer que l'extinction par le champ augmente fortement lorsque la longueur d'onde excitatrice diminue. Tout comme dans le cas de l'iode, il paraît donc y avoir une relation entre l'intensité de l'extinction et cette longueur d'onde excitatrice (ou plus précisément entre l'intensité de l'extinction et la position des niveaux de vibration de la molécule).

Nous croyons utile de signaler que cette extinction magnétique de la fluorescence de S^2 se comprend difficilement du point de vue théorique si l'on admet que seuls interviennent les deux niveaux stables $^3\Sigma$ et le niveau

instable ${}^3\pi_u$ et que le phénomène d'extinction de S_2 correspond à l'hypothèse de prédissociation magnétique formulée par Van Vleck [1] dans le cas de I_2.

On admet en effet, jusqu'à présent, que le niveau instable ${}^3\pi_u$ coupe le niveau excité ${}^5\Sigma$ en deux points et le tracé des courbes d'énergie potentielle des états électroniques de S_2 paraît indiquer que les principaux niveaux excités de vibration sont énergétiquement inférieurs à l'énergie de dissociation de la molécule dans l'état normal. La théorie de Van Vleck ne paraît donc pas applicable brutalement dans le cas de la vapeur de soufre.

Quant à la forte augmentation d'intensité des doublets excités par les raies λ3126 et 3132, elle doit très probablement provenir d'une démultiplication, par effet Zeeman, des raies d'absorption de S_2; les molécules de la vapeur pouvant ainsi absorber une quantité plus grande de l'énergie excitatrice. Remarquons d'ailleurs qu'un tel effet peut produire de graves erreurs dans la mesure des modifications de l'intensité des fluorescences par le champ magnétique; l'erreur peut d'ailleurs être positive ou négative; elle ne pourra être éliminée que très difficilement et seulement si l'on parvient à connaître avec précision la forme exacte des raies excitatrices et l'effet Zeeman dans les bandes d'absorption de la vapeur étudiée. Il y a lieu de signaler également des variations très nettes d'intensités relatives de certaines composantes de multiplets sous l'action du champ magnétique. Ces modifications sont d'ailleurs parfaitement explicables par la complexité de l'excitation des séries de multiplets.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Diagrammes de solidification des alliages formés par deux métaux alcalins : alliages sodium-rubidium.* Note de M. **E. Rinck**, présentée par M. G. Urbain.

Les alliages sodium-rubidium ont été étudiés de façon analogue à celle décrite antérieurement pour les alliages sodium-potassium [2].

Le rubidium nécessaire à la confection des alliages a été préparé soit à partir du chlorure par réaction avec le calcium (méthode Hackspill), soit à partir du carbonate par aluminothermie. Le métal brut est purifié par une distillation fractionnée dans le vide.

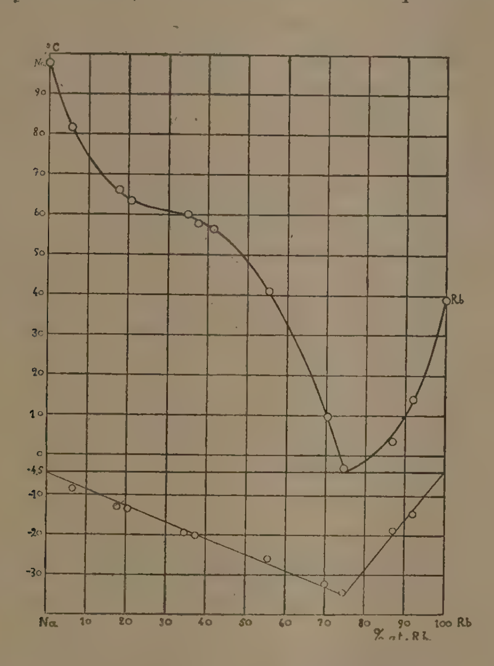
---

[1] Van Vleck, *Physical Review*, **40**, 1932, p. 544.

[2] *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 49.

Résultats. — Les résultats obtenus ont permis de tracer le diagramme de solidification ci-dessous.

Les grandes analogies existant entre le potassium et le rubidium nous avaient fait espérer retrouver un diagramme semblable à celui relatif aux alliages sodium-potassium, notamment en ce qui concerne la combi-



naison Na^2K. Or il n'en n'est rien. Sur les courbes de refroidissement et d'échauffement on ne retrouve pas le palier qui devrait mettre en évidence la combinaison Na^2Rb. Ceci est confirmé par la courbe des paliers d'eutexie qui est une droite depuis le sodium pur jusqu'à l'alliage eutectique. A l'état solide les alliages de composition intermédiaire entre zéro et 75 atomes de rubidium pour 100 sont donc constitués par des cristaux de sodium noyés dans l'eutectique.

Pourtant nous avons été frappé par la forme particulière du liquidus qui pour des alliages de composition voisine de $Na + 2Rb$ présente un point d'inflexion à tangente presque parallèle à l'axe des abscisses. Ce point d'inflexion pouvant être regardé comme un palier très réduit nous avons supposé que pour des alliages de cette composition, les métaux sodium et rubidium seraient à miscibilité réciproque à des températures supérieures à

la température de cristallisation commençante. Pour vérifier cette hypothèse nous avons essayé de constater l'existence de deux couches par l'expérience suivante :

Un tube laboratoire contenant l'alliage de composition voulue est placé verticalement dans un thermostat. Le métal une fois fondu, on y introduit un tube de verre fermé à son extrémité inférieure de façon qu'il arrive à toucher le fond du tube laboratoire. On maintient le tout pendant 5 heures à une température constante, puis on casse le fond du tube intérieur. On voit alors monter le métal liquide jusqu'à un certain niveau qui devrait être différent du niveau extérieur au cas où il y aurait deux couches. Enfin on étonne le système en le plongeant dans l'air liquide.

Cette expérience a été répétée à des températures s'échelonnant entre 80 et 200°C. On a pu vérifier que dans tous les cas les niveaux intérieurs et extérieurs étaient rigoureusement les mêmes; de plus, la composition de l'alliage contenu dans le tube intérieur était, aux erreurs d'expériences près, identique à celle de l'alliage prélevé à la surface du métal se trouvant dans le tube extérieur.

Il ressort de ce qui précède que seule l'étude d'une autre propriété des alliages liquides pourra nous éclairer sur la forme particulière du liquidus.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la présence de neutrons dans le rayonnement cosmique.* Note de MM. **Pierre Auger** et **G. Monod-Herzen**, présentée par M. Jean Perrin.

1. Au cours d'opérations de contrôle destinées à nous assurer que les chambres de détentes de nos appareils à brouillard (méthode de C. T. R. Wilson) n'étaient pas contaminées par des traces de matières radioactives, nous avons fait au début de cette année 1076 paires de clichés dans une chambre de 10^{cm} de diamètre et 400 clichés dans une chambre de 8^{cm}. Ces appareils contenaient de l'hydrogène à la pression normale. Ils étaient entourés de masses de plomb et de cuivre pesant environ 100^{kg}. Toute source radioactive avait été soigneusement éliminée.

2. Le dépouillement de ces clichés a donné une vingtaine de trajectoires provenant des parois, et attribuables à la radioactivité de leurs matériaux. En plus de celles-ci, nous avons constaté la présence, dans la première série, de trois trajectoires auxquelles on ne pouvait donner cette origine : une trace due à un noyau rapide, présentant des trajectoires

collatérales d'électrons heurtés, mais prenant nettement origine au sein du gaz, et deux traces courtes, entièrement contenues dans le gaz. La seconde série a fourni une trajectoire courte contenue dans le gaz.

3. Ces trajectoires sont tout à fait comparables à celles que l'on obtient en faisant agir une source de neutrons, polonium et glucinium par exemple, sur les appareils à détentes à atmosphère d'hydrogène. Des sources de ce type avaient séjourné quelque temps auprès des appareils, mais étaient transportées au loin pendant ces opérations de contrôle. La supposition d'une transmutation par émission de neutrons dans les masses considérables de plomb et de cuivre qui entouraient les appareils, transmutation spontanée ou provoquée par les rayons cosmiques nous a paru plausible, mais le petit nombre des clichés utiles vis-à-vis des opérations nulles rendait les investigations difficiles et l'interprétation douteuse.

4. Une Note récente de G. L. Locher [1], qui observe des trajectoires de recul d'ions positifs, lors des formations de « gerbes » d'électrons par les rayons cosmiques, rend très probable la réalité de l'émission de neutrons par la matière sous l'influence de ces rayons et nous a incités à publier les résultats résumés ici.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le spectre Raman de quelques carbures cycléniques substitués.* Note de MM. **Marcel Godchot**, **Étienne Canals** et Mlle **Germaine Cauquil**, présentée par M. Delépine.

Nous avons déjà décrit [2] les spectres Raman d'une vingtaine de carbures cyclaniques ou cycléniques; l'intérêt qu'il y a à connaître ces spectres est certain; en particulier, grâce à eux, on peut retrouver tel ou tel carbure dans un mélange; très récemment nos précédents résultats ont permis à M. Andant [3] de déceler dans certaines essences la présence de certains carbures cyclaniques, notamment de carbures cycloheptaniques dont l'identification eût été difficile auparavant.

La présente Note a pour but de faire connaître les spectres de carbures cycléniques substitués appartenant aux cycles en C^5, C^6, C^7 et de les comparer entre eux et avec les spectres des carbures cycléniques correspondants.

---

[1] *Physical Review*, **44**, 1933, p. 779.
[2] *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 176 et 1574; **196**, 1933, p. 780.
[3] *Chimie et Industrie*, **30**, 1933, p. 1011.

Méthyl-1-cyclopentène Δ_1.	Éthyl-1-cyclopentène Δ_1.	Méthyl-1-cyclohexène Δ_1.	Méthyl-1-cyclohexène Δ_3.	Éthyl-1-cyclohexène Δ_1.	Diméthyl-1.4-cyclohexène Δ_1.	Triméthyl-1.3.4-cyclohexène Δ_3 ou Δ_4.	Méthyl-1-cycloheptène Δ_1.
–	–	132	145	–	–	150	–
–	–	437	392	439	398	409	–
–	–	495	447	625	417	476	–
333	336	588	495	752	447,3	518	305
437	404	618	–	–	525,5	575	386,5
578	–	695	–	–	658	622	603
–	–	–	–	–	695	–	–
879	**867**	**758**	**732**	**835**	**757**	**697**	**722**
1017	906	*821*	**791**	852	786	*785*	*796*
–	–	–	894	–	801	–	–
–	949	859	957	–	894	–	–
1083	*993*	*990*	*995*	*993*	*996*	*995,5*	*996*
–	1031	1069	–	–	–	–	–
–	–	1087	–	–	1095	1065	1082
–	1131	1152	1229	1055	1171	1120,5	1120
–	–	–	–	–	–	–	1196
1278	**1200**	**1266**	**1258**	**1213**	**1256**	**1292**	**1258**
1336	1385	1309	–	1381	1295	1346	1323
1385	–	1367	–	–	–	1379	1379
1445	**1441** / **1445**	**1445**	**1443** / **1450**	**1432**	**1443** / **1449**	**1443** / **1451**	**1445**
1660	**1660**	**1675**	**1650**	**1675**	**1680**	**1677**	**1672,5**
2844,5	2844	2876	2803	2817	2807	2888	2864
2918	2858	2914	2914	–	–	2922	–
2967	2966	2940	2944	2926	2872	2972	2940
–	–	2964	2967	2942	2944,5	3083	2926

L'examen de ce tableau nous permet de faire les observations suivantes :

1° Les spectres des différents carbures présentent un aspect général assez voisin des carbures cycléniques non substitués déjà décrites par nous. Cependant, on peut remarquer que dans la région spectrale où se trouvent les raies relatives aux liaisons C — C, l'introduction dans le noyau de radicaux méthylés a provoqué le remplacement de la raie caractéristique aux environs de 800, enregistrée pour les carbures précédemment étudiés, par deux raies situées dans la même région dont l'une assez intense et l'autre d'intensité toujours moindre mais variable suivant le carbure. Par exemple : la raie 825 du cyclohexène a fait place à deux raies 821 et 758 pour le Δ_1-méthylcyclohexène; de même la raie 758 du cycloheptène est remplacée par deux raies 722 et 796 dans le Δ_1-méthylcycloheptène. Signalons toute-

fois que dans le cas d'un groupement C^2H^5, une seule raie subsiste encore dans cette région : 867 pour le Δ_1-éthylcyclopentène et 835 pour le Δ_1-éthylcyclohexène

2° On retrouve aussi pour les carbures cycléniques substitués la raie forte de la région 1200, caractéristique des carbures hydrocycliques, sensiblement aux mêmes places et avec les mêmes intensités que précédemment.

3° La raie de la région 1440 caractérisant le groupement ($-CH^2$) se retrouve à peu près invariable et avec une grande intensité; elle s'épaissit peu à peu lorsqu'on passe d'un radical CH^3 au radical C^2H^5 et finit par donner un doublet lorsqu'on introduit deux ou trois groupements CH^3.

4° Les spectres présentent de nombreuses raies fines à partir de 132 cm^{-1} ainsi qu'une raie voisine de 1000, observations déjà faites dans les carbures cycléniques non substitués.

5° La raie de la région 1600 caractéristique de la double liaison est déplacée légèrement vers de plus grandes longueurs d'onde du fait de la substitution sans qu'il y ait une différence notable à constater pour une substitution méthylée ou éthylée; elles coïncident même quelquefois; par exemple, (1660) pour le Δ_1-méthylcyclopentène et le Δ_1-éthylcyclopentène; (1675) pour le Δ_1-méthylcyclohexène et le Δ_1-éthylcyclohexène.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Résultats comparés de mesure de la corrosion.* Note [1] de MM. **Jean Cournot** et **Henri Fournier**, présentée par M. Léon Guillet.

Nous avons appliqué à la mesure des effets de corrosion, la nouvelle méthode d'essai à l'emboutissage de Siebel et Pomp [2], comparativement au procédé habituel de Persoz et à la détermination de la perte de poids.

Les produits essayés ont été : du fer pur Armco, un acier austénitique à 18 pour 100 de chrome et 8 pour 100 de nickel, un ferro-nickel austénitique à 34 pour 100 de nickel, un duralumin ordinaire, du métal Monel, un laiton à 67 pour 100 de cuivre, tous en tôle de 1^{mm} d'épaisseur, sauf le laiton qui était en tôle de 2^{mm}.

Ces produits ont été essayés, d'une part à l'état brut non altéré, d'autre part après une corrosion de deux mois au brouillard salin.

Les déterminations ont porté sur :

(1) Séance du 27 novembre 1933.

(2) *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 142.

1° La diminution de poids, après décapage à la soude et au zinc ([1]) pour les métaux ferreux, et brossage pour les autres; cette diminution σ est exprimée en pour 100 du poids initial;

Ce coefficient σ est complété par un autre, σ', représentant la sensibilité de la mesure, égal au quotient de σ par la moitié de l'écart maximum entre les différents résultats, cet écart étant exprimé en pour 100 de la valeur moyenne;

2° L'abaissement des caractéristiques d'emboutissage : charge de rupture et flèche pour les deux modes d'essais, avec en plus l'allongement pour 100 d'emboutissage pour la méthode nouvelle; cet abaissement σ est encore ici exprimé en pour 100 des valeurs initiales :

Un coefficient σ' de sensibilité est calculé comme le quotient de σ par l'expression

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = \frac{dI}{I}\,\frac{I}{I-F} + \frac{dF}{F}\,\frac{F}{I-F} + \frac{dI}{I}$$

(I valeur initiale, F valeur finale de la grandeur mesurée), dans laquelle dI/I et dF/F sont remplacés par le demi-écart maximum entre les différents résultats, cet écart étant exprimé en pour 100 de la valeur moyenne ([2]).

Les résultats sont groupés dans le tableau ci-contre.

Les conclusions peuvent être résumées comme suit :

1° Il se vérifie bien que la perte de poids offre seulement de l'intérêt dans le cas des corrosions homogènes de surface (fer pur Armco);

2° L'acier austénitique et le ferro-nickel sont très peu corrodés, semble-t-il, dans les conditions envisagées, mais le facteur hétérogénéité du métal intervient cependant, comme cela a déjà été signalé par l'un de nous;

3° Dans le cas des trois derniers alliages, la supériorité du nouvel essai d'emboutissage se révèle tout à fait remarquable, spécialement dans les corrosions intercristallines du duralumin et du laiton.

Cette nouvelle méthode d'emboutissage paraît donc bien présenter un caractère très intéressant de sensibilité dans le cas des corrosions intercristallines, et compléter l'aspect et la perte de poids encore mieux que l'essai courant d'emboutissage et l'essai de traction. Il y a seulement lieu de se défier des influences perturbatrices dues à l'hétérogénéité macrographique.

([1]) *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 1823.

([2]) Cette même formule n'a pas été utilisée pour le calcul de la sensibilité de perte de poids en raison de l'influence des accidents de surface dus à la corrosion.

Caractéristique de corrosion.	Perte de poids.	Emboutissage Siebel et Pomp. Charge de rupture.	Allongement (%).	Flèche.	Emboutissage Persoz Charge.	Flèche.
			Fer Armco.			
Diminution % σ	10	9,9	25,8	15	18,2	6
Sensibilité σ′	1,10	0,11	0,28	0,18	0,17	0,13
			Acier 18/8.			
Diminution % σ	0,07	−0,5	−2,20	−1,10	2,8	−2,90
Sensibilité σ′	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
			Ferro-nickel.			
Diminution % σ	0,09	6,09	−10,5	−1,4	10	10,4
Sensibilité σ′	0,00	0,04	0,02	0,00	0,07	0,09
			Duralumin.			
Diminution % σ	0,06	53,2	54,9	32,9	17,9	16,9
Sensibilité σ′	0,001	1,18	0,79	0,64	0,16	0,19
			Métal Monel.			
Diminution % σ	0,09	1,32	11,8	4,7	7,9	9,5
Sensibilité σ′	0,008	0,00	0,05	0,02	0,15	0,23
			Laiton 67,33.			
Diminution % σ	0,07	0,37	14,06	9,8	0,32	4,12
Sensibilité σ′	0,002	0,00	0,11	0,08	0,00	0,03

PHYSICOCHIMIE. — *Sur le spectre d'absorption des diphénols en milieu alcalin.* Note de MM. **Albert Saint-Maxen** et **Émile Dureuil**, présentée par M. Ch. Fabry.

La détermination du spectre d'absorption des diphénols a fait l'objet de travaux parmi lesquels il convient de mentionner ceux de Magini, Hartley et Léonard, Moir et F. W. Klingstedt [1]. D'autre part, Hartley

---

[1] R. Magini, *Journ. Chim. phys.*, 2, 1904, p. 403; Hartley et Léonard, *Journ. Chem. Soc. London*, 95, 1909, p. 38; Moir, *Journ. Chem. Soc. London*, 121, 1922, p. 1555; F. W. Klingstedt, *Comptes rendus*, 175, 1922, p. 365, et 176, 1923, p. 1550.

puis Victor Henri et F. W. Klingstedt [1] ont observé les modifications du spectre d'absorption de nombreux composés à fonction phénol en raison, soit de l'acidité ou de l'alcalinité du milieu, soit de la nature du solvant. Enfin, vers 1909, Euler et van Bolin [2] interprétaient la coloration des solutions alcalines d'hydroquinone, par la présence d'un composé de structure quinonique.

Nous n'avons retenu ici que le cas des diphénols isomères les plus simples : hydroquinone, pyrocatechine, résorcine, afin de déterminer les modifications de leur spectre en présence d'alcalis caustiques. En outre, nous avons, pour l'hydroquinone, opéré en présence de phosphates, borates et carbonates alcalins.

	Hydroquinone.		Pyrocatéchine.		Résorcine.		
Longueurs d'onde.	Dans l'eau pure.	En présence d'alcali.	Dans l'eau pure.	En présence d'alcali.	Dans l'eau pure.	En présence d'alcali.	Source.
>5000......	>4,00	>4,00	>4,00	>4,00	>4,00	>4,00	>4,00
4940......	»	1,89	»	3,38	»	»	»
4900......	»	–	»	3,32	»	»	»
4750......	»	1,56	»	3,72	»	»	»
4700......	»	1,26	»		»	»	»
4590......	»	1,18	»	4,20	»	»	»
4440......	»	0,81	»	3,70	»	»	»
4310......	»	0,73	»	3,53	»	»	»
4190......	»	0,71	»	2,90	»	»	»
4070......	»	0,70	»	2,36	»	»	»
3970......	3,90	0,67	»	1,92	»	»	»
3950......	–	–	3,70		»	»	»
3880......	3,55	0,64	3,52	1,52	»	»	»
3790......	2,97	0,61	2,85	1,19	3,32	2,94	»
3705......	2,55	0,59	2,49	0,97	2,88	2,49	3,49
3550......	1,81	0,55	1,67	0,64	2,01	1,62	2,60
3425......	1,13	0,57	0,92	0,62	1,29	1,00	1,52
3320......	0,74	0,53	0,65	0,60	0,86	0,71	1,04

La source de lumière utilisée, pour les longueurs d'onde comprises entre 5800 et 3200 Å, était une lampe à ruban de tungstène, et le spectrographe un appareil Hilger avec prisme en verre *uviol*. Au delà et jusque

(1) Hartley, *Z. Physik. Chem.*, **74**, 1910, p. 1, et **94**, 1920, p. 405; Victor Henri et F. W. Klingstedt, *Comptes rendus*, **174**, 1922, p. 809.

(2) Euler et van Bolin, *Z. Physik. Chem.*, **66**, 1909, p. 75.

vers 2200 Å, nous avons opéré avec un tube à hydrogène, donnant dans l'ultraviolet un spectre continu et un spectrographe dont le système dispersif est en quartz.

Parmi les résultats de la mesure de la densité photographique des spectrogrammes, obtenus au moyen du microphotomètre Fabry et Buisson, le tableau ci-dessus donne ceux relatifs aux solutions aqueuses des trois diphénols, soit en l'absence, soit en présence de base alcaline. Tous ces spectres sont obtenus sur la même plaque.

De l'examen de ces résultats, et de nombreuses déterminations analogues, nous tirons les conclusions suivantes :

1° Le spectre d'absorption de l'hydroquinone, en milieu alcalin, subit une modification qui l'apparente à celui de la quinone.

2° L'aspect du spectrogramme ainsi obtenu ne dépend pas de la nature du milieu alcalin (soude caustique, baryte, phosphates, borates ou carbonates alcalins).

3° Cette modification du spectre d'absorption ne se produit qu'avec les diphénols susceptibles de prendre la forme quinonique. Elle est marquée pour la pyrocatechine et l'hydroquinone, négligeable dans le cas de la résorcine.

Cette dernière conclusion confirme l'hypothèse d'Euler et van Bolin, relative à l'existence d'un composé de structure quinonique dans les solutions alcalines d'hydroquinone.

PHYSICOCHIMIE. — *Étude physicochimique de la floculation de la myxoprotéine par la résorcine.* Note de MM. **Augustin Boutaric**, **Maurice Piettre** et Mlle **Madeleine Roy**, présentée par M. Ch. Achard.

Nous avons étudié la floculation des solutions de myxoprotéine par la résorcine au moyen des techniques physicochimiques utilisées antérieurement pour suivre la floculation des solutions de sérum-albumine par le même réactif (¹).

La myxoprotéine a été extraite du sérum de bœuf par la méthode à l'acétone (²). Cette protéine étant insoluble dans l'eau, mais soluble dans

(¹) A. Boutaric, M. Piettre et M. Roy, *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 357.

(²) M. Piettre, *Archivos do Instituto Vital Brazil*, Rio de Janeiro, **1**, 1, 1922.

les solutions salines et notamment dans celle de chlorure de sodium, nous avons fait dissoudre $0^g,5$ de myxoprotéine dans une solution de chlorure de sodium à $8^g,5$ pour 1000 de manière à obtenir un volume total de 100^{cm^3}.

Nous avons étudié la floculation de cette solution de concentration $2\alpha = 0,5$ pour 100 en la mélangeant à volumes égaux avec des solutions de résorcine de concentration 2ρ; on réalisait ainsi un mélange dans lequel la myxoprotéine existait initialement sous la concentration α et la résorcine sous la concentration ρ.

I. Pour des concentrations ρ supérieures à 2 pour 100, la floculation est instantanée, et il est impossible de faire aucune mesure d'opacité sur le mélange. Pour une concentration ρ égale à 1 pour 100, on n'observe aucune floculation, sauf un léger trouble donnant une densité optique égale à 0,06.

Afin d'examiner si la floculation s'accompagne d'une fixation de résorcine, nous avons comparé, au moyen d'un réfractomètre interférentiel, l'indice N_r d'un mélange, à volumes égaux, d'une solution de résorcine de concentration 2ρ et d'une solution de chlorure de sodium à $8^g,5$ pour 1000 à l'indice N_a que possède le mélange, à volumes égaux, d'une solution de résorcine de concentration 2ρ avec la solution de myxoprotéine après séparation du précipité par centrifugation lorsque le mélange est le siège d'une floculation. Les deux cuves de l'interféromètre contiennent ainsi des solutions ayant la même concentration initiale ρ en résorcine et la même concentration en chlorure de sodium ($4^g,25$ pour 1000). Le tableau suivant donne pour diverses valeurs de ρ la différence $N_a - N_r$ des deux indices évaluée en unités arbitraires (graduations de l'interféromètre de Zeiss) :

ρ.	$N_a - N_r$.
0	199
1	199
2	59
2,5	41
3,5	30
4,5	10
5	10

II. Dans l'ensemble, ces résultats se rapprochent de ceux qui ont été obtenus antérieurement dans l'étude de la floculation des solutions de sérum-albumine par la résorcine au cours des recherches auxquelles il a été fait allusion plus haut. Tout se passe comme si la *myxoprotéine fixait la résorcine, par adsorption, pour donner un produit dont la solubilité dans le*

chlorure de sodium décroît de plus en plus à mesure qu'augmente la quantité de résorcine fixée. Toutefois tandis que dans le cas de l'albumine la différence $N_a - N_r$ devenait négative pour les valeurs de ρ supérieures à 2,5 pour 100 ce qui pouvait s'interpréter par une floculation totale d'albumine avec fixation d'une quantité très faible de résorcine, il n'en est plus ainsi dans le cas de la myxoprotéine : l'indice de la solution de myxoprotéine après floculation reste toujours supérieur à celui de la solution témoin, la différence $N_a - N_r$ ne devenant jamais négative. L'excès constant de l'indice de la solution contenant la myxoprotéine sur celui de la solution témoin semble attribuable à une légère impureté de la myxoprotéine non précipitable par la résorcine, par exemple à très faible pourcentage de globuline dont la séparation parfaite est si difficile, dans les sérums pathologiques plus spécialement.

III. Le composé d'adsorption entre la myxoprotéine et la résorcine est, aussitôt après sa formation, entièrement soluble dans une solution de chlorure de sodium, tout comme le composé d'adsorption relatif à la sérum-albumine l'était dans l'eau. La floculation peut donc être considérée comme *réversible*. Mais alors que le précipité formé par la sérum-albumine est encore soluble 24 heures après sa production, celui de myxoprotéine devient au contact de la résorcine très rapidement insoluble.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les sulfures de titane*. Note de M. **Picon**, présentée par M. H. Le Chatelier.

On a déjà décrit trois sulfures de titane : S^2Ti, S^3Ti^2 et STi; mais les divers savants qui les ont préparés ne sont pas d'accord sur leur aspect, leur stabilité et leurs propriétés.

Les procédés utilisés pour isoler ces corps ont été soit l'action de l'acide sulfhydrique sur le chlorure ou le fluorure de titane, soit la transformation de l'oxyde au moyen de l'acide sulfhydrique ou du sulfure de carbone.

En appliquant la méthode que nous avons antérieurement décrite pour préparer de nombreux sulfures métalliques nous sommes parvenus à isoler trois nouveaux dérivés : S^5Ti^3; S^4Ti^3; S^5Ti^4; le composé S^3Ti^2 ayant été également reproduit.

Nous employons un four à résistance de carbone restant étanche aux gaz à très haute température. On met de l'oxyde de titane dans une nacelle de graphite puis on chauffe dans le four après avoir purgé entièrement l'atmo-

sphère gazeuse par de l'acide sulfhydrique parfaitement sec. L'action devient assez rapide vers 1200°.

Dans cette transformation le carbone intervient car on observe une usure très notable des nacelles. Il se produit d'abondantes fumées et des projections. On peut éviter ces dernières en ajoutant à l'oxyde de titane 15 pour 100 de graphite, soit environ la moitié du carbone nécessaire pour éliminer la totalité de l'oxygène. On chauffe alors très progressivement pendant 1 heure et demie de 1200° à 1550°. Il reste encore de l'oxyde non transformé, le produit est déjà fondu, mais il n'a pas dissous sensiblement de graphite. On porte ensuite à 1650° pendant 30 minutes. Le corps contient encore une petite quantité d'oxygène mais il ne s'est pas formé de carbure. Pour terminer la réaction, on pulvérise très finement puis on chauffe à nouveau 30 minutes toujours à la température de 1650°. On isole finalement un produit non carburé ayant dissous environ 1 pour 100 de graphite et correspondant à la composition S^4Ti^3.

Ce sulfure est un corps solide, noir, amorphe, opaque à l'examen microscopique. La densité $d_0^0 = 3,656$. Ce composé se désulfure dans le vide à partir de 1300°. Après 1 heure, on obtient le sulfure S^5Ti^4.

Le composé S^5Ti^3 est obtenu en chauffant les autres sulfures pendant 1 heure à 800° dans un courant d'acide sulfhydrique sec. On isole ainsi une poudre noire, opaque, à reflets verdâtres; elle présente l'état amorphe à l'examen microscopique. La densité $d_0^0 = 3,375$. Ce corps perd du soufre à assez basse température. A 800° il donne naissance au composé S^3Ti^2.

Le sulfure S^3Ti^2 s'obtient en soumettant S^4Ti^3 à l'action de l'acide sulfhydrique sec pendant 1 heure à 1400°. On opère dans une nacelle de graphite. Le produit formé est noir et présente de petits points brillants; mais au microscope on constate qu'il n'est ni cristallisé, ni transparent. La densité $d_0^0 = 2,584$. Chauffé dans le vide pendant 1 heure à 1100°, il fournit le dérivé S^4Ti^3.

Le sulfure S^5Ti^4 se prépare en soumettant les composés plus riches en soufre à l'action de la chaleur. On porte à la température de 1300° pendant 1 heure et dans le vide cathodique. Le sel ainsi produit est un solide noir, amorphe et opaque à l'examen microscopique. La densité $d_0^0 = 3,744$. Sous l'action de la chaleur et du vide ce composé se désulfure à partir de 1500° mais avec une vitesse extrêmement faible; après 3 heures la perte en soufre est d'environ 1 pour 100. Après 6 heures à 1525°, elle s'élève à 7 pour 100 pendant que la masse se carbure nettement (0,4 pour 100 de carbone combiné).

Dans l'hydrogène à 2000°, après 1 heure, le produit n'a pas fondu mais il est fortement désulfuré; sa teneur en soufre n'est plus que de 12,5 pour 100 et l'on observe une carburation atteignant 60 pour 100 du corps; on note également une légère volatilisation. A 2800°, dans le même gaz après 1 heure, la désulfuration en même temps que la carburation sont complètes. La volatilisation, par contre, devient très faible. Le carbure obtenu a dissous du graphite. Il est cristallisé et très lentement soluble dans le brome en présence d'eau.

Avec l'azote à 2000°, après 1 heure, le produit est gris argenté, aggloméré sans fusion; c'est un mélange d'azoture et de carbure (3,4 pour 100 d'azote et 10 pour 100 de carbone). Dans le même gaz à 2800° et après la même durée de séjour, on ne trouve plus que 0,2 pour 100 d'azote mais 39 pour 100 de carbone. Le produit est un solide fondu, à surface brillante, qui correspond à la formule du carbure TiC ayant dissous 22 pour 100 de graphite. Il est cristallisé et se dissout très lentement dans le brome en présence d'eau.

L'action de l'acide sulfhydrique sur l'oxyde de titane porté progressivement de 1200 à 1650° permet donc d'obtenir un sulfure S^4Ti^3 ne contenant rigoureusement plus d'oxygène mais ayant dissous environ 1 pour 100 de graphite. L'acide sulfhydrique à 800° fournit avec ce dernier corps S^5Ti^3 et à 1400° le composé S^3Ti^2. Tous les dérivés précédents portés à 1300° dans le vide conduisent au sulfure S^5Ti^4. Ces sels sont tous amorphes et opaques à l'examen microscopique.

En considérant les dérivés de moins en moins sulfurés on trouve comme densité 3,375, 3,584, 3,656, 3,744. La désulfuration dans le vide s'effectue à 800°, 1100°, 1300°, 1500° (le dernier corps se carbure à cette température). Chauffé sur le graphite à 2800° dans l'hydrogène ou l'azote ces composés fournissent le carbure cristallisé TiC ayant dissous 22 pour 100 de graphite.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation du ferro-chrome au four électrique.* Note de M. B. **Bogitch**, présentée par M. Henry Le Chatelier.

Il s'agit de longues expériences qui ont débuté à l'époque de l'apparition des aciers inoxydables au chrome dont la fabrication exige du ferrochrome à basse teneur en carbone.

Le procédé usuel de préparation de ce ferro consiste à obtenir d'abord

du ferro-chrome riche en carbone, puis à oxyder ce métal impur au moyen de la chromite; ces deux opérations se faisant dans les fours électriques généralement adoptés dans la fabrication des ferro-alliages. Or ces fours, pour la plupart de construction assez primitive, possèdent deux défauts : ou une carburation excessive du métal aux dépens du carbone de l'électrode, ou une oxydation supplémentaire et non réglable grâce aux entrées d'air dans le four. On ne peut donc dire à aucun moment que les résultats obtenus avec de tels appareils correspondent aux conditions de fusion adoptées et par conséquent reproduire les mêmes résultats à coup sûr.

Pour obvier à ces inconvénients, j'ai fait construire un four spécial, bien fermé par une voûte, de puissance 300 kw, muni d'électrodes en graphite ne donnant pas d'éclats, avec une tension de 100-120 volts par arc, suffisante pour que l'électrode ne vienne jamais en contact avec les matières à fondre. Ainsi, j'ai pu reproduire sur une échelle semi-industrielle les conditions de travail de laboratoire.

1. La première série d'essais a porté sur la réduction de la chromite au moyen du charbon de cornue. J'ai cherché, en particulier, jusqu'à quel point il serait possible de baisser la teneur en carbone du métal dans une simple fusion réductrice du minerai. Celui-ci avait pour composition centésimale :

$$Cr^2O^3 = 51,2; \quad FeO = 16,5; \quad MgO = 13,4; \quad SiO^2 = 3,5; \quad Al^2O^3 = 14,9.$$

Le tableau ci-dessous résume les résultats les plus frappants de ces essais :

Charbon pour 100 de minerai....		14.	16.	18.	21.	23.	26.	28.
Composition du ferro-chrome pour 100	C...	Pas de métal	0,30	0,55	1,0	1,9	4,1	6,2
	Fe...	»	59,3	43,2	33,0	27,5	25,3	24,5
	Cr...	»	40,1	56,0	65,4	69,0	68,5	67,7
Rendement en Cr extrait (%).		0	23	44	68	89	93	95

On le voit, l'obtention directe du ferro-chrome très pauvre en carbone ($C = 0,30$) par simple et unique fusion du minerai avec du réducteur n'est pas une méthode pratique puisqu'elle donne du métal insuffisamment riche en chrome et que le rendement en chrome est très faible. D'autre part, il est inutile de préparer des ferro-chromes trop riches en carbone, comme cela se fait souvent, s'ils sont destinés à être raffinés. L'obtention des métaux à 1,5-2 pour 100 de C garantit déjà un bon rendement à la fusion et une teneur en chrome suffisante.

2. Dans une seconde série d'essais, je me suis occupé de la transformation du ferro à $C = 1,5\text{-}2,0$ et $Cr = 65\text{-}68$ en métal à $C = 0,30\text{-}0,50$ et $Cr = 56\text{-}60$ pour 100 par le moyen connu, c'est-à-dire en l'oxydant à l'état fondu avec de la chromite.

Deux méthodes opératoires peuvent être adoptées. Dans l'une, le métal fondu en couches de quelques centimètres d'épaisseur est lentement oxydé par le minerai, à une température inférieure à 1700°. Dans l'autre, le métal est surchauffé à près de 1900°, puis oxydé. L'élimination du carbone progresse alors très rapidement, mais l'opération elle-même est dangereuse et doit être conduite avec prudence. A des températures très élevées, le carbone et l'oxyde de chrome, tous deux dissous dans le métal liquide, réagissent pour donner CO qui se dégage brutalement avec explosion et projection de métal liquide à l'extérieur du four. De toutes façons, il est possible de transformer un ferro à 2 pour 100 de C en ferro à 0,30-0,50 en une seule opération de fusion au lieu d'en faire plusieurs comme cela se pratique quelquefois. Mais si l'on cherche à faire descendre C au-dessous de 0,25 pour 100, c'est le chrome qui s'oxyde de préférence au carbone.

3. Enfin, j'ai cherché à préparer du ferro très riche en chrome, à plus de 70 pour 100 de Cr et pauvre en C à partir du même minerai que précédemment. Dans ce but, le minerai subissait une réduction préalable avec 16 pour 100 de charbon de cornue qui l'appauvrissait en fer. On obtenait ainsi, à côté d'une petite quantité de métal, une scorie très riche en chrome. Celle-ci concassée en morceaux et additionnée de quelques unités de charbon et de fondant était retraitée dans un autre four pour donner du métal à 73-78 de Cr et 0,50-0,60 pour 100 de C.

Habituellement, les lingots de métal obtenus après le raffinage sont classés suivant leur teneur en C indiquée par l'analyse. Toutefois, l'aspect seul de la cassure des lingots permet déjà de les grouper grossièrement, car moins ils contiennent de carbone plus la cassure est cristalline et plus sont grandes les surfaces planes des cristaux. Mais on aurait tort d'attribuer l'aspect changeant de la cassure à l'action du carbone. Il s'agit ici, semble-t-il, de la variation de la teneur en Cr^2O^3 logé entre les cristaux. Évidemment, moins il y a de carbone plus il reste de Cr^2O^3 et plus la cassure est nette et plane. D'ailleurs, même dans des lingots à 2 pour 100 de C, refroidis lentement en blocs de quelques centaines de kilogrammes, on trouve du Cr^2O^3 libre, cristallisé dans les poches de retassure.

CHIMIE INDUSTRIELE. — *Contribution à l'étude des mortiers hydrauliques.* Note de M. **Augustin Mache**, présentée par M. Henry Le Chatelier.

Il a été observé que l'emploi des sables contenant des matières organiques retardait la prise et diminuait la résistance des mortiers hydrauliques.

Afin de pouvoir étudier systématiquement l'influence des matières organiques sur la prise et le durcissement des mortiers hydrauliques, je suis parti de deux sables normaux, l'un calcaire, l'autre siliceux de compositions granulométrique et chimique bien définies dans lesquels j'ai introduit des quantités croissantes de matières humiques sous forme de terreau.

TABLEAU I.

Désignation.	Gravier, tamis de 5^{mm}.	Sable gros, tamis de 2^{mm}.	Sable moyen, tamis de $0^{mm},5$.	Sable fin.
Sable siliceux $d = 1,474$...	11,2	23,6	57,1	8,1
Sable calcaire $d = 1,522$...	15,7	82,4	38,8	13,1

J'ai confectionné avec ces sables différents mortiers à teneurs croissantes en matières humiques, mais possédant par ailleurs la même composition. Tous les mortiers expérimentés sont en effet des mortiers plastiques 1/3 dont le facteur eau/ciment = 0,5.

Le terreau préalablement homogénéisé a été dosé au point de vue de sa teneur en matières humiques. J'ai utilisé pour ce dosage la méthode à la pyridine diluée préconisée par M. Maurice Piettre ([1]). La teneur en matières humiques du terreau utilisé était de 11,7 pour 100.

Le tableau II résume les résultats d'expérience.

TABLEAU II.

Désignation.	Hectopièzes. 2 jours.	7 jours.	28 jours.
Mortier plastique (sable siliceux) 750 × 250 × 125.	67	145	238
Mortier plastique + 1 % terreau	52	106	155
» + 2 »	36	56	132
» + 5 »	19	38	89

La lecture de ce tableau montre que non seulement la présence de matières organiques retarde considérablement la prise d'un mortier mais

([1]) *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 1329.

que la résistance de ce dernier à 28 jours n'est que le 1/3 environ de sa valeur normale.

Pour expliquer ce résultat expérimental il est classique de formuler une hypothèse analogue à celle émise par Schlœsing concernant l'action de l'humus sur la coagulation de l'argile.

Dans le cas des mortiers, faisant appel aux propriétés colloïdales de l'humus on suppose que ce dernier constitue autour des grains de sable un enduit protecteur empêchant le processus normal de la prise et du durcissement de se développer.

Personnellement j'incline à penser que les phénomènes observés ne sont pas dus au caractère colloïdal de l'humus, mais à sa fonction acide.

En effet, il suffit dans la confection du mortier de substituer au ciment normal un ciment contenant une petite quantité de chaux libre pour que l'action néfaste de l'humus soit en grande partie annihilée et cela est d'autant plus remarquable que si l'on additionne d'alcali un mortier normal, la résistance de ce dernier est très nettement diminuée.

Pour étudier systématiquement le phénomène, j'ai, toutes choses égales d'ailleurs, alcalinisé avec de la soude l'eau servant au gâchage d'un mortier normal et d'un mortier contenant de l'humus.

Le tableau III précise les résultats obtenus avec le sable siliceux, des résultats analogues ont été obtenus avec le sable calcaire.

TABLEAU III.

Désignation.	Hectopièzes.		
	2 jours.	7 jours.	28 jours.
Mortier normal défini ci-dessus	67	145	238
Mortier normal + 1 °/₀ NAOH	63	137	220
» + 5 °/₀ NAOH	45	98	166
» + 5 °/₀ terreau	19	38	89
» + 5 °/₀ terreau + 5 °/₀ NAOH	56	120	182

On voit d'après ces résultats que les alcalis exercent sur les propriétés d'un mortier contenant des matières organiques une action améliorante des plus efficace.

Cette action s'explique d'ailleurs non par la réaction fondamentale qui préside au durcissement des ciments mais par la réaction accessoire qui accompagne le dédoublement du silicate basique de chaux en silicate de chaux monocalcique et hydrate de chaux.

Les travaux récents de MM. Travers et Schnoutka (*Annales de Chimie*,

mars 1930) ont montré que le pH du milieu au sein duquel se forme la précipitation joue un rôle prépondérant sur la nature des aluminates polycalciques hydratés qui y prennent naissance : non seulement la composition chimique varie mais encore la forme cristalline se modifie dans des proportions considérables et cela pour une variation de pH relativement faible (de pH 11,5 à pH 11,89).

Dans ces conditions on conçoit que la présence de matières humiques dans un mortier, c'est-à-dire la présence d'un acide puisse perturber d'une façon profonde et durable les phénomènes de prise et de durcissement.

En résumé et pour conclure :

1° La présence de matières organiques dans un sable peut abaisser de 10, 20, 30, voir même 60 pour 100 la résistance du mortier confectionné avec ce sable.

2° Cette action semble être due au caractère acide de l'impureté organique constituée principalement par ces matières humiques.

3° Un mortier renfermant des matières organiques est amélioré par l'addition d'un alcali et ceci peut être réalisé soit par l'emploi, contrairement à l'usage général, d'un ciment contenant une petite quantité de chaux libre, soit au contraire par addition d'une solution de soude à l'eau de gâchage.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'hydrogénation du naphtalène.* Note de M. A. **Maillard**, présentée par M. Georges Urbain.

Après Sabatier et Senderens différents auteurs ont montré que l'hydrogénation catalytique par le nickel du naphtalène conduit à 200° au composé tétrahydrogéné seulement (tétraline), et, chose curieuse, pour aboutir au décahydronaphtalène (décaline), il faudrait abaisser la température à 160-175°.

De plus la déshydrogénation des hydronaphtalènes n'a pu être réalisée en présence de nickel sans décomposition thermique. alors qu'elle est possible en présence de platine à 300°. L'hydrogénation du naphtalène et la déshydrogénation de ses hydrures (phénomènes inverses) ne paraissent pas réalisables dans la même région de température.

Ces faits assez singuliers n'avaient encore reçu aucune explication.

---

(1) Sabatier et Senderens, *Comptes rendus*, **132**, 1901, p. 1254.

Nous avons fait une étude en phase gazeuse, à volume constant, sous une pression d'hydrogène inférieure à 760mm Hg. L'évolution du système a été suivie par mesure de la pression et le produit obtenu a été analysé.

Voici les conclusions relatives à l'hydrogénation :

1° L'intervalle de température pratiquement utilisable s'étend de 20° (température ordinaire), au moins, à 180°.

Au-dessus de 180° des réactions parasites de décomposition thermique interviennent. Du carbone se dépose sur le catalyseur et du méthane se forme en quantité importante (jusqu'à 90 pour 100 en volume); les mesures deviennent alors illusoires.

La proportion de méthane croît quand la pression initiale de l'hydrogène s'abaisse.

2° L'hydrogénation du naphtalène jusqu'au décahydrure est possible dans tout l'intervalle de température étudié, mais, suivant la température, on peut ou non passer par l'intermédiaire du tétrahydronaphtalène.

Des essais comparatifs ont montré qu'à 20° le tétrahydrure fixe l'hydrogène plus vite que le naphtalène. L'existence du tétrahydrure comme composé intermédiaire n'est donc pas observable. On a la réaction unique

$$C^{10}H^{8} + 5H^{2} \rightarrow C^{10}H^{18}.$$

Au-dessus de 60°, au contraire, le naphtalène s'hydrogène plus vite que son tétrahydrure. Ce dernier corps peut donc se former comme produit intermédiaire entre le naphtalène et le décahydrure.

Quoique théoriquement le décahydronaphtalène puisse se former directement à partir du naphtalène, cette réaction ne se produit pratiquement pas. Ce fait est mis en évidence par l'allure des courbes d'hydrogénation.

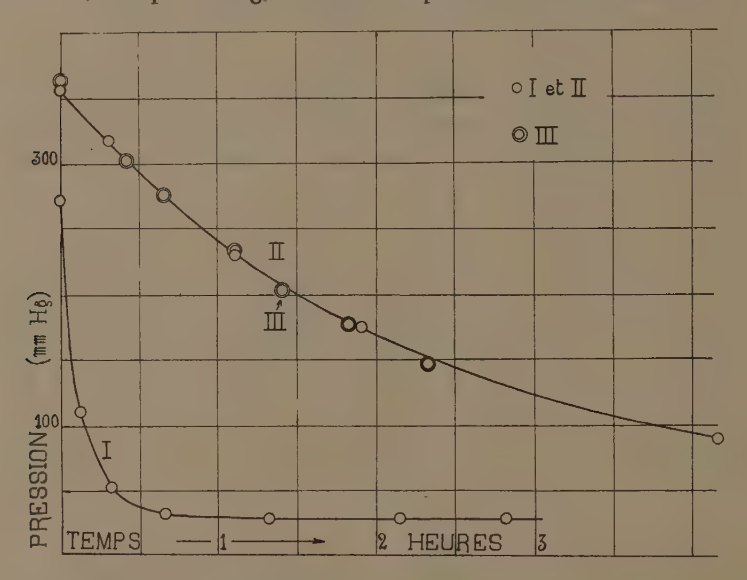
L'exemple suivant est relatif à des essais effectués à 85°. Les courbes I et II se rapportent à l'hydrogénation du naphtalène.

La courbe I traduit l'évolution de la pression à partir de 1 mol/g de naphtalène et de 2 mol/g d'hydrogène (formation du tétrahydrure); la courbe II traduit l'évolution de la pression à partir du système précédent en équilibre additionné d'hydrogène (formation du décahydrure),

La courbe III se rapporte à l'hydrogénation du tétrahydronaphtalène.

Les courbes II et III sont confondues; le naphtalène, sur lequel 2mol d'hydrogène ont été fixées, se comporte comme le tétrahydronaphtalène. Autrement dit la formation du décahydrure ne se produit qu'après disparition du naphtalène; l'hydrogénation du naphtalène semble *sélective* en faveur de son tétrahydrure.

Cette manière de voir a été confirmée par une série d'essais dans lesquels la quantité d'hydrogène combinée au naphtalène était inférieure à 2^{mol}. Le produit provenant de l'hydrogénation a été identifié soit par son indice de réfraction, soit par dosage direct du naphtalène restant.



Voici les résultats de quelques essais, effectués à 160° (I et II) ou à 120 (III et IV) :

	I.	II.
Hydrogène fixé sur le naphtalène (at-gr par mol-gr)......	3,51	3,276
n_D^{20} calculé (en admettant la formation de tétraline seule).	1,5528	1,5495
» mesuré..	1,5533*	1,5505

	III.	IV.
Hydrogène fixé sur le naphtalène (at-gr par mol-gr)......	3,785	3,9
Tétraline pour 100 calculé............................	94,5	97,5
» trouvé (dosage du naphtalène restant).	94,0	96,42

En résumé, au-dessus de 60°, deux réactions interviennent successivement :

(1) $C^{10}H^{8} + 2H^{2} \rightarrow C^{10}H^{12}$,

(2) $C^{10}H^{12} + 3H^{2} \rightarrow C^{10}H^{18}$.

La réaction $C^{10}H^{8} + 5H^{2} \rightarrow C^{10}H^{18}$ n'a pas été observée. Elle n'a lieu qu'à la température ordinaire.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation des sels de trioxytriarylsulfonium dérivés des phénols para et ortho-substitués et sur les bases arylsulfonium.* Note de M. **D. Libermann**, présentée par M. G. Urbain.

La préparation des chlorures de trioxytriarylsulfonium $(HO.Ar)^3SCl$ par réaction de chlorure de thionyle sur les phénols, décrite dans notre Note précédente (1), n'est pas applicable aux phénols para-substitués, comme le *p*-crésol et le *p*-chloro-phénol, ni à certains phénols *o*-substitués comme l'*o*-nitro-phénol et le gaïacol.

Il est possible d'obtenir les sulfoniums dérivés de ces phénols en décomposant par la chaleur les chlorosulfites aromatiques ArOSOCl. Ces derniers se préparent facilement par l'action de $SOCl^2$ sur les sulfites neutres d'aryle, d'après la méthode de Carré et Libermann (2). En présence d'une quantité équimoléculaire de pyridine ils se décomposent à des températures déterminées, mais tandis que les chlorosulfites d'alcoyle fournissent dans ces conditions presque quantitativement les chlorures d'alcoyle correspondants, les chlorosulfites d'aryle ne donnent pas de chlorures d'aryle. Leur décomposition fournit les chlorures de trioxytriarylsulfonium, réaction qui peut s'expliquer par une isomérisation préalable du chlorosulfite ArOSOCl en un chlorure d'acide oxysulfinique HO.Ar.SOCl lequel conduirait aux sels de sulfonium selon le mécanisme indiqué par Carré et Libermann (3). Les sels de sulfonium formés ont été isolés et caractérisés à l'état de dérivés tétrabenzoylés.

La décomposition des chlorosulfites d'aryle peut se produire assez violemment et donne une forte proportion de résines si l'on ne prend pas la précaution de la ralentir en l'effectuant au sein d'un solvant neutre. Le choix du solvant dépend de la température de décomposition du chlorosulfite. Ces températures, déterminées par Carré (4), indiquent les débuts des réactions.

On choisit un solvant neutre, possédant un point d'ébullition plus élevé que la température de décomposition du chlorosulfite; on chauffe au voisinage de cette température de décomposition et on la maintient tant qu'il se dégage du gaz sulfureux, en ayant soin de ne pas trop la dépasser. Pour isoler les dérivés de sulfonium de la solution obtenue on procède de la manière suivante :

---

(1) *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 921.
(2) *Comptes rendus*, **195**, 1932, p. 799.
(3) *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 275.
(4) *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 1806.

La solution refroidie est séparée par filtration du précipité insoluble.

Ce précipité contient le chlorure de sulfonium mélangé de chlorhydrate de pyridine, on le lave avec un peu d'eau froide (il se produit à ce moment un dégagement de SO^2), on le dissout dans la soude, on filtre et l'on traite la solution alcaline par le chlorure de benzoyle; quand la benzoylation est terminée, on extrait le dérivé benzoylé par l'éther. Dans la solution séparée du précipité on trouve des sulfures $(OHAr)^2S$ et des chlorophénols correspondants Cl.Ar.OH, qui proviennent de la décomposition thermique d'une partie des sels de sulfonium formés.

J'ai d'abord vérifié que le phénol ordinaire conduit ainsi au dérivé tétrabenzoylé de l'hydrate de trioxytriphénylsulfonium

$$(C^6H^4.O.CO.C^6H^5)^3.S.O.CO.C^6H^5 + H^2O,$$

fusible à 35° et déjà obtenu par d'autres méthodes. On isole en outre du *p*-chlorophénol et le sulfure de *pp'*-dioxydiphényle.

Puis j'ai préparé les dérivés benzoylés des bases de sulfonium correspondant au *p*-crésol, au *p*-chloro-phénol, et au gaïacol, qu'il n'est pas possible d'obtenir par d'autres méthodes : 1° dérivé tétrabenzoylé de la base de *p*, *p'*, *p''*-trioxytritolylsulfonium

$$[(C^6H^3)(C^6H^5.CO.O)_1(CH^3)_4]^3.S.O.CO.C^6H^5 + H^2O,$$

fusible à 53°; 2° dérivé tétrabenzoylé de la base de *p*.*p'*.*p''*-trioxytrichlorotriphénylsulfonium $[(C^6H^3)(C^6H^5.CO.O)_1(Cl)_4]^3.S.O.CO.C^6H^5 + H^2O$, fusible vers 57°-58°; 3° dérivé tétrabenzoylé de la base de *o*.*o'*.*o''*-trioxytriméthoxytriphénylsulfonium

$$[(C^6H^3)(C^6H^5.CO.O)_1(OCH^3)_2]^3.S.OCO.C^6H^5 + H^2O,$$

fusible à 51°.

D'autre part j'ai réussi à isoler les bases trioxytriarylsulfonium libres $(OH.Ar)^3.S.OH$, qui, jusqu'à présent, n'étaient connues que sous la forme des solutions aqueuses de leurs sels alcalins. Ces bases libres s'obtiennent aisément en traitant les chlorures de sulfonium ci-dessus par le cyanure de sodium dans l'alcool.

A la solution concentrée du chlorure de trioxytriarylsulfonium dans l'alcool à 95°, chauffée au bain-marie bouillant, on ajoute par petites portions la quantité équimoléculaire de cyanure de sodium. La solution se prend assez vite en masse, la base étant presque insoluble dans l'alcool. Pendant la réaction, qui se fait avec échauffement, il se dégage l'acide cyanhydrique. On lave le précipité essoré à l'eau pour éliminer le chlorure de sodium. Les bases s'obtiennent ainsi dans un état de pureté suffisant pour l'analyse.

J'ai ainsi isolé l'hydroxyde de trioxytriphénylsulfonium

$$(OH.C^6H^4)^3.S.OH$$

fusible à 235° et l'hydroxyde de *o.o'.o''*-trioxytritolylsulfonium $[C^6H^3(OH)_1(CH^3)_2]^3.S.OH$, fusible à 264°.

Les bases de trioxytriarylsulfonium sont des corps incolores, presque insolubles dans la majorité des solvants usuels, solubles dans le glycol. Leurs solutions alcooliques même très diluées bleuissent le papier de tournesol. Les alcalis les transforment en sels alcalins, tandis que les acides donnent des sels de sulfonium correspondants. Il est facile d'obtenir ainsi des sulfates, des nitrates, des bromures, des acétates, etc., de sulfonium.

J'ai également constaté que les acides triarylorthosulfureux, obtenus par M. Richter (1), sont en réalité les bases de sulfonium. Je me propose de revenir prochainement sur ce sujet.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation de l'acide benzylpyruvique avec le cyanure de benzyle.* Note de M. **Paul Cordier**, présentée par M. A. Béhal.

L'aptitude réactionnelle de l'acide benzylpyruvique a été étudiée, dans de nombreux cas, par M. J. Bougault qui a montré, en particulier, la condensation facile de cet acide avec l'acétone (2).

I. Nous nous sommes proposé de généraliser cette réaction de condensation et de l'appliquer à un composé possédant un groupement méthylénique actif, tel que le cyanure de benzyle.

L'expérience nous a montré que l'acide benzylpyruvique est susceptible de se condenser molécule à molécule avec le cyanure de benzyle en milieu alcalin et hydroalcoolique.

Dans le but de former l'acide benzylpyruvique à l'état naissant, nous avons utilisé l'amide phényl-α-oxycrotonique

$$C^6H^5-CH=CH-CHOH-CONH^2,$$

composé qui s'hydrolyse puis s'isomérise facilement (3), en milieu alcalin, en donnant l'acide benzylpyruvique.

---

(1) *Ann. Chem.*, 416, 1918, p. 291.
(2) *Journ. Ph. Ch.*, 7e série, 6, 1912, p. 343.
(3) *Journ. Ph. Ch.*, 7e série, 6, 1912, p. 337.

Nous avons mis en contact pendant quelques jours, une molécule de cyanure de benzyle avec une molécule d'amide phényl-α-oxycrotonique en présence de potasse et en milieu hydroalcoolique. Le produit de la condensation précipité en milieu chlorhydrique donne, après purification et cristallisation dans l'alcool dilué, un composé, cristallisant en aiguilles, fusibles à 192° avec décomposition. Ce composé acide renferme de l'azote. Un titrage acidimétrique direct indique un poids moléculaire de 295 s'accordant avec la constitution du nitrile acide (I) :

$$\begin{array}{c} C^6H^5 - CH - CN \\ | \\ C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - C(OH) - COOH \\ \text{(I)} \end{array}$$

résultant de l'union d'une molécule de cyanure de benzyle et d'une molécule d'acide benzylpyruvique. Les dosages de C, H et N concordent avec la formule (I). Ce nitrile acide est insoluble dans l'eau, peu soluble dans le benzène, très soluble dans l'alcool, l'acétone et l'éther. Les sels alcalino-terreux sont solubles dans l'eau. Il est décomposé par les alcalis à l'ébullition avec dégagement de cyanure de benzyle; en liqueur alcaline diluée il se décompose peu à peu avec formation d'ammoniaque.

II. Facilement décomposé à chaud par les alcalis, le nitrile précédent s'hydrate peu à peu à froid en milieu alcalin, et surtout en milieu chlorhydrique, en donnant le composé amidé correspondant. Le nouveau composé azoté obtenu libère facilement, sous l'action des alcalis à chaud, de l'ammoniaque sans trace de cyanure de benzyle.

Le titrage acidimétrique de ce composé donne comme poids moléculaire 314 s'accordant avec celui du composé amidé (II) :

$$\begin{array}{c} C^6H^5 - CH - CONH^2 \\ | \\ C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - C(OH) - COOH \quad (\text{P. M.} = 313). \\ \text{(II)}. \end{array}$$

Les dosages de C et H concordent avec la formule (II). Ce corps fond en se décomposant à 198°-200°; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, insoluble dans le benzène, très soluble dans l'acétone et l'éther. Les sels de Ba et Ca sont peu solubles dans l'eau.

III. Dans le but d'obtenir le diacide correspondant nous avons effectué l'hydratation complète du nitrile par l'acide chlorhydrique en milieu acétique; on obtient, dans ces conditions, un composé insoluble à froid dans les solutions alcalines, soluble lentement à chaud. Purifié dans l'alcool

faible il fond à 74°. Ce composé est un anhydride dont l'acide n'est pas stable; mis en liberté, il retourne spontanément à l'anhydride.

La détermination du poids moléculaire effectué acidimétriquement par retour indique une valeur comprise entre 278 et 290. Les résultats analytiques permettent d'attribuer à ce composé la constitution d'un anhydride d'un diacide éthylénique.

La formule de ce composé peut être représentée par (III) ou (IV) :

$$\begin{array}{c} C^6H^5-C-CO \\ \| \\ C^6H^5-CH^2-CH^2-C-CO \end{array}\!\!>O; \quad (III) \qquad \begin{array}{c} C^6H^5-CH-CO \\ | \\ C^6H^5-CH^2-CH=C-CO \end{array}\!\!>O. \quad (IV)$$

Sous l'action de la potasse à chaud en solution dans l'alcool amylique, l'anhydride précédent fournit un mélange d'acide et d'anhydride. Par séparation par le benzène on obtient un composé acide insoluble fondant à 180° dont le titrage acidimétrique s'accorde avec celui d'un diacide éthylénique. La fraction soluble dans le benzène est l'anhydride de l'acide précédent; il fond à 80° et est isomère de l'anhydride fondant à 74° décrit plus haut. Il se présente en cristaux jaune clair. Cet anhydride se dissout rapidement à chaud dans les solutions de carbonates, par acidulation ménagée les solutions abandonnent un mélange de l'acide bibasique et de son anhydride.

Conclusion. — La condensation de l'acide benzylpyruvique avec le cyanure de benzyle conduit facilement à un nitrile acide à fonction alcool tertiaire; le diacide correspondant ne paraît pas être stable, il se déshydrate avec départ de la fonction alcool tertiaire et transformation en anhydride d'un diacide éthylénique. Ce dernier s'isomérise par la potasse en un second acide éthylénique auquel correspond un nouvel anhydride, naturellement isomère du premier.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transformations isomériques d'hydrocarbures,* $C^{42}H^{30}$, *isomères des tétraphényl-1.3.1'.3'-dihydro-1.1'-rubène.* Note de M. **Antoine Willemart**, présentée par M. Delépine.

Par action des métaux sur le diphényl-phényléthinyl-chloro-méthane, Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et Houghton [1] avaient obtenu un hydrocarbure

(1) *Bull. Soc. chim.*, 4e série, 41, 1927, p. 56.

incolore $C^{42}H^{30}$ (fus. 179°) ainsi qu'une petite quantité d'un produit jaune (fus. 245°) de nature inconnue. Ils avaient logiquement pensé que, d'après son mode de formation, le composé incolore devait être le tétraphényl-diphényléthinyl-éthane :

$$C^6H^5-C\equiv C-\underset{C^6H^5}{\overset{C^6H^5}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-Cl \rightarrow C^6H^5-C\equiv C-\underset{C^6H^5}{\overset{C^6H^5}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-\underset{C^6H^5}{\overset{C^6H^5}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-C\equiv C-C^6H^5.$$

Cet hydrocarbure a été étudié depuis principalement en Allemagne et aux États-Unis.

Wieland et Kloss [1], d'une part, ayant observé que ses solutions présentaient des changements de coloration réversibles avec des variations de température (thermochromie), avaient conclu qu'il pouvait être dissociable comme les hexaarylséthanes.

Marvel et ses collaborateurs [2], d'autre part, ont mis en avant des arguments tendant à prouver que ce composé n'était pas le tétraphényl-diphényléthinyl-éthane. Ils ont proposé une nouvelle formule que leurs expériences ultérieures ne leur ont pas permis de maintenir, de telle sorte que la constitution de ce corps n'est pas encore établie. Enfin ces derniers auteurs [3] ont constaté que cet hydrocarbure avait tendance à se transformer en un isomère incolore (fus. 261°-262°) par simple chauffage de sa solution acétique en présence d'acide chlorhydrique gazeux.

Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et Houghton [4] avaient déjà signalé que, par fusion, leur hydrocarbure se transformait en un produit jaune, probablement identique à celui qui l'accompagne lors de sa formation.

Nous avons repris l'étude de cette réaction et nous avons constaté que, par fusion, il se forme, en réalité, non pas un produit, mais deux : l'un incolore, l'autre coloré en jaune. Ces corps ont la même composition que le corps initial, il y a donc eu simple isomérisation. La présente Note a pour objet l'étude de ces deux nouveaux composés, ce qui porte à trois le nombre des isomères dérivant facilement du même hydrocarbure initial.

1° L'isomère incolore se présente sous forme de prismes massifs cristal-

---

(1) *Ann. der Chem.*, 470, 1929, p. 217.
(2) Munro et Marvel, *Am. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 4445.
(3) Halley et Marvel, *Am. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 4450.
(4) *Loc. cit.*

lisant avec solvant de cristallisation. Il a deux points de fusion instantanée : 250° départ de solvant, 317°-318° fusion totale.

Il se forme en relativement petite quantité et n'a pu être séparé de son isomère jaune que péniblement par des cristallisations alternées dans l'acétone et l'acétate d'éthyle.

2° L'isomère jaune se présente sous forme d'aiguilles fondant à 249° (au lieu de 245° précédemment indiqué). Il est identique à celui qui se forme dans la préparation de l'hydrocarbure blanc de Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et Houghton.

Nous nous sommes assuré alors que ce corps jaune était bien un produit normal de la réaction fournissant l'hydrocarbure blanc et qu'il ne se formait pas sous l'influence de la faible élévation de température (40°) employée dans la méthode de préparation. Nous l'avons effectivement toujours trouvé, même si l'on fait la réduction du diphényl-phényléthinyl-chloro-méthane à froid par l'action du fer, du cuivre ou du mercure sur une solution éthérée, ou par l'action de l'iodure de potassium en solution acétonique (avec libération corrélative d'iode), soit encore que l'on réduise le diphényl-phényl-éthinyl-méthanol par le chlorure de titane (méthode Wieland et Kloss) (1).

Les constantes de ce corps nous ont paru le rapprocher singulièrement de l'un des satellites du tétraphényl-1.3.1'.3'-rubène. On sait en effet que par décomposition thermique du diphényl-phényléthinyl-chloro-méthane, on obtient outre le tétraphényl-1.3.1'.3'-rubène $C^{42}H^{28}$, un hydrocarbure incolore moins hydrogéné (2) $C^{42}H^{26}$ et un hydrocarbure jaune plus hydrogéné (3) $C^{42}H^{30}$.

$$C^6H^5-C\equiv C-\underset{\displaystyle C^6H^5}{\overset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-Cl \xrightarrow{\text{Chaleur}} \underset{\text{rouge}}{C^{42}H^{28}} + \underbrace{\underset{\text{blanc}}{C^{42}H^{26}} + \underset{\text{jaune}}{C^{42}H^{30}}}_{\text{Satellites}}.$$

Effectivement en comparant ces deux hydrocarbures jaunes, nous avons trouvé qu'ils étaient identiques.

a. Tous deux ont le même point de fusion (249°) qui est aussi celui du mélange; *b*. tous deux cristallisent en aiguilles très allongées dans divers

(1) *Loc. cit.*

(2) *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 183.

(3) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et Lotte, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, **47**, 1930, p. 221.

solvants (acétone, acétate d'éthyle, xylène, mélange de chloroforme et d'acétate d'éthyle); *c.* tous deux retiennent une proportion variable de solvant; le point de fusion du produit avec ou sans solvant est le même; *d.* tous deux présentent les mêmes particularités de luminescence après irradiation [1].

Il convient de faire remarquer que ces hydrocarbures s'apparentent au tétraphényl-1.3.1'.3'-rubène; de plus, ils sont des isomères des tétraphényl-1.3.1'.3'-dihydro-1.1'-rubènes et ils dérivent comme l'ensemble de tout ces corps du diphényl-phényléthinyl-chloro-méthane [2].

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une oxydoréduction du chloro-1 diphényl-1-2 éthanal et sur le prétendu oxyde de tolane.* Note de M. **Georges Richard**, présentée par M. Delépine.

Ayant fait réagir la potasse sèche et pulvérisée sur le chloro-1 diphényl-1-2 éthanal $C^6H^5.CO.CHCl.C^6H^5$ en solution dans l'éther anhydre, j'ai obtenu :

a. Un corps solide, soluble dans l'eau et formé de sels métalliques. Sa solution aqueuse précipite par addition d'un acide minéral en donnant de l'acide benzoïque et de l'acide diphénylacétique que j'ai identifiés par leurs points de fusion 121° et 145°. Pour le second, un dosage acidimétrique a donné un résultat satisfaisant.

b. Une phase liquide. Cette dernière après évaporation de l'éther, a laissé un résidu dont le fractionnement a permis d'isoler :

1° *Du diphényl-1-2-éthanal* $C^6H^5.CO.CH^2.C^6H^5$ fondant à 57°-57°,5. J'ai vérifié que le mélange de ce corps avec un échantillon de diphényl-1-2 éthanal préparé par condensation du chlorure de phénacétyle et du benzène [3] n'entraînait pas de dépression du point de fusion. J'ai identifié, de même, le produit d'hydrogénation du corps obtenu, avec du phénylbenzylcarbinol préparé par une autre méthode.

II. *Du diphénylglyoxal* (benzile) $C^6H^5—CO—CO—C^6H^5$ fondant à 95-95°,5. Son mélange avec du benzile, préparé par oxydation nitrique de la benzoïne, ne présente aucune dépression du point de fusion.

---

(1) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et Lotte, *Journ. Chim. Phys.*, 27, 1930, p. 89.

(2) Ch. Dufraisse, Masumoto et Buret, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, 51, 1932, p. 74.

(3) *Ber. d. chem. Ges.*, 12, 1879, p. 1079.

La formation d'acide diphénylacétique est relativement facile à expliquer; on peut admettre que la cétone réagit sous forme énolique, l'action de la potasse se réduisant à une élimination d'acide chlorhydrique

$$\begin{array}{c} C^6H^5-C=\!=C-C^6H^5 \\ | \quad\quad | \\ OH \quad Cl \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C^6H^5-C=\!=C-C^6H^5 \\ | \quad\quad | \\ O- \end{array} + HCl.$$

Le corps instable obtenu évoluerait suivant un réarrangement analogue à celui qui suit la rupture des oxydes d'éthylène, mais ici c'est un cétène qui prend naissance

$$\begin{array}{c} C^6H^5-C=\!=C-C^6H^5 \\ | \quad\quad | \\ O- \end{array} \rightarrow O=C=C\begin{array}{l} \diagup C^6H^5 \\ \diagdown C^6H^5 \end{array},$$

Or les cétènes s'hydratent en formant des acides : ici, l'acide diphénylacétique. D'ailleurs, cette manière de voir présente quelque vraisemblance, car chaque addition de potasse à la solution éthérée de chloro-1-diphényl-1.2-éthanal fait apparaître une coloration rouge disparaissant par agitation : cette coloration peut être due au diphénylcétène. Dans une de mes expériences, j'ai pu isoler grossièrement un produit orangé qui, par chauffage, se transforma en tétraphénylcyclobutanedione, produit normal de condensation du diphénylcétène

$$2O=C=C\begin{array}{l} \diagup C^6H^5 \\ \diagdown C^6H^5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} (C^6H^5)^2=C-C=O \\ | \quad\quad | \\ O=C-C=(C^6H^5)^2. \end{array}$$

La production simultanée de diphényl-1.2-éthanal et de diphénylglyoxal en quantités à peu près équimoléculaires constitue un exemple de plus d'oxydoréduction effectuée par la potasse

$$\begin{array}{l} 2C^6H^5.CO.CHCl.C^6H^5 + 2KOH \\ \quad \rightarrow 2ClK + C^6H^5.CO.CH^2.C^6H^5 + C^6H^5.CO.CO.C^6H^5. \end{array}$$

Ces recherches sont en contradiction avec celles effectuées par MM. Madelung et M. T. Oberwegner, qui déclarent [1] avoir obtenu de l'oxyde de tolane par action de la potasse sèche et pulvérisée sur une solution toluénique de chlore-1-diphényl-1.2-éthanal. Il est vrai que j'avais opéré d'une

---

[1] *Liebigs Ann.*, 490, 1931, p. 224.

façon différente; aussi ai-je repris la réaction en suivant le mode opératoire de ces auteurs; je n'ai pas obtenu d'oxyde de tolane, mais simplement du diphényl-1.2-éthanal caractérisé comme ci-dessus. Le corps obtenu par MM. Madelung et Oberwagner fondait seulement à 52°,5, mais les auteurs pensent ne pas l'avoir purifié entièrement; il est probable qu'il s'agit de diphényl-1.2-éthanal impur. Comme on pouvait s'y attendre, l'acide chlorhydrique chauffé en tube scellé pendant deux heures à 120° avec le diphényl-1.2-éthanal laisse ce dernier inattaqué. Les auteurs cités indiquent que, dans ces conditions, leur produit régénère la cétone chlorée initiale. L'existence des « époxènes » demeure douteuse.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques hydrocarbures éthyléniques et saturés de* C^8 *à* C^{11}. Note [1] de M. **Marcel Tuot**, présentée par M. A. Desgrez.

Dans une Note antérieure, en collaboration avec M. André Meyer [2], j'ai décrit la préparation de quelques carbures éthyléniques par déshydratation des alcools correspondants. La présente Note a pour objet l'identification et l'hydrogénation de ces carbures, auxquels j'ajouterai celui obtenu avec le *méthyl-3-heptanol-3*, $C^8H^{18}O$ (bromure de butylmagnésium sur méthyléthylcétone) :

$$E_{14mm} = 67^\circ; \quad d_{20}^{20} = 0,8246; \quad n_D^{20} = 1,4291; \quad \text{RM obs.} = 40,65;$$
$$\gamma_{20} = 28,15; \quad (P)\ \text{obs.} = 363,40.$$

J'ai identifié ces hydrocarbures éthyléniques par oxydation. Dans tous les cas, on obtient un acide et une cétone, caractérisés par les points d'ébullition, les sels d'argent ou les semicarbazones; les produits d'oxydation ont conduit à adopter les constitutions suivantes :

1° *Méthyl-3-heptène-2*, C^8H^{16}, $CH^3-CH=C(CH^3)-CH^2-CH^2-CH^2-CH^3$:

$$E_{750mm} = 121^\circ; \quad d_{20}^{20} = 0,7296; \quad n_D^{20} = 1,4183; \quad \text{R. M. obs.} = 38,71;$$
$$\gamma_{20} = 22.27; \quad (P)\ \text{obs.} = 333,70.$$

2° *Diméthyl-2.4-hexène-4*, C^8H^{16}, $CH^3-CH(CH^3)-CH^2-C(CH^3)=CH-CH^3$:

$$E_{737mm} = 109^\circ; \quad d_{20}^{20} = 0,7313; \quad n_D^{20} = 1,4160; \quad \text{R. M. obs.} = 38,39;$$
$$\gamma_{20} = 21,64; \quad (P)\ \text{obs.} = 330,60.$$

---

[1] Séance du 20 novembre 1933.

[2] *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 1231

3° *Diméthyl-2.5-hexène-2*, C^8H^{16}, $CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}=CH-CH^2-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}-CH^3$:

$E_{739mm}=111°$; $d_{20}^{20}=0,7265$; $n_D^{20}=1,4135$; R. M. obs. $=38,49$;
$\gamma_{20}=21,58$; (P) obs. $=332,60$.

4° *Diméthyl-2.4-heptène-4*, C^9H^{18}, $CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}-CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}=CH-CH^2-CH^3$:

$E_{749mm}=131°$; $d_{20}^{20}=0,7358$; $n_D^{20}=1,4198$; R. M. obs. $=43,42$;
$\gamma_{20}=22,40$; (P) obs. $=372,90$.

5° *Diméthyl-2.5-heptène-4*, C^9H^{18}, $CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}-CH^2-CH=\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}-CH^2-CH^3$:

$E_{747mm}=137°$; $d_{20}^{20}=0,7382$; $n_D^{20}=1,4217$; R. M. obs. $=43,34$;
$\gamma_{20}=22,89$; (P) obs. $=373,60$.

6° *Triméthyl-2.3.5-hexène-2*, C^9H^{18}, $CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}=\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}-CH^2-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}-CH^3$:

$E_{741mm}=125°$; $d_{20}^{20}=0,7340$; $n_D^{20}=1,4180$; R. M. obs. $=43,26$;
$\gamma_{20}=21,635$; (P) obs. $=370,50$.

7° *Diméthyl-2.4-octène-4*, $C^{10}H^{20}$, $CH^3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH^2-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}=CH-CH^2-CH^2-CH^3$:

$E_{732mm}=154°$; $d_{20}^{20}=0,7497$; $n_D^{20}=1,4256$; R. M. obs. $=47,81$;
$\gamma_{20}=23,60$; (P) obs. $=412,00$.

8° *Triméthyl-2.4.6-heptène-3*, $C^{10}H^{20}$, $CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}-CH=\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}-CH^2-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}-CH^3$:

$E_{740mm}=142°$; $d_{20}^{20}=0,7355$; $n_D^{20}=1,4208$; R. M. obs. $=48,12$;
$\gamma_{20}=22,12$; (P) obs. $=413,15$.

9° *Triméthyl-2.4.7-octène-4*, $C^{11}H^{22}$, $CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}-CH^2-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}=CH-CH^2-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}-CH^3$:

$E_{739mm}=168°$; $d_{20}^{20}=0,7539$; $n_D^{20}=1,4280$; R. M. obs. $=52,56$;
$\gamma_{20}=23,535$; (P) obs. $=450,30$.

Les hydrocarbures saturés correspondants ont été préparés par fixation d'hydrogène moléculaire (Carothers et Adams), en présence d'oxyde de platine (obtenu d'après Voorhes et R. G. Adams, *J. Am. Soc.*, 1922, p. 1397; R. J. Adams et Shriner, *J. Am. Soc.*, 1923, p. 2171). On obtient les hydrocarbures suivants :

1° *Méthyl-3-heptane*, C^8H^{18} : $E_{747mm} = 116°,5$; $d_{20}^{20} = 0,7033$; $n_D^{20} = 1,3982$; R.M. obs. = 39,14; $\gamma_{20} = 20,39$; (P) obs. = 344,70.

2° *Diméthyl-2.4-hexane*, C^8H^{18} : $E_{750mm} = 108°$; $d_{20}^{20} = 0,6986$; $n_D^{20} = 1,3950$; R.M. obs. = 39,12; $\gamma_{20} = 19,97$; (P) obs. = 345,20.

3° *Diméthyl-2.5-hexane*, C^8H^{18} : $E_{747mm} = 107°$; $d_{20}^{20} = 0,6937$; $n_D^{20} = 1,3922$; R.M. obs. = 39,12; $\gamma_{20} = 19,04$; (P) obs. = 343,50.

4° *Diméthyl-2.4-heptane*, C^9H^{20} : $E_{749mm} = 130°$; $d_{20}^{20} = 0,7128$; $n_D^{20} = 1,4023$; R.M. obs. = 43,75; $\gamma_{20} = 20,49$; (P) obs. = 382,40.

5° *Diméthyl-2.5-heptane*, C^9H^{20} : $E_{741mm} = 133°$; $d_{20}^{20} = 0,7147$; $n_D^{20} = 1,4033$; R.M. obs. = 43,73; $\gamma_{20} = 21,09$; (P) obs. = 384,10.

6° *Triméthyl-2.3.5-hexane*, C^9H^{20} : $E_{738mm} = 129°$; $d_{20}^{20} = 0,7171$; $n_D^{20} = 1,4051$; R.M. obs. = 43,76; $\gamma_{20} = 21,17$; (P) obs. = 382,90.

7° *Diméthyl-2.4-octane*, $C^{10}H^{22}$: $E_{746mm} = 152°,5$; $d_{20}^{20} = 0,7259$; $n_D^{20} = 1,4090$; R.M. obs. = 48,36; $\gamma_{20} = 21,79$; (P) obs. = 423,00.

8° *Triméthyl-2.4.6-heptane*, $C^{10}H^{22}$: $E_{746mm} = 143°$; $d_{20}^{20} = 0,7210$; $n_D^{20} = 1,4057$; R.M. obs. = 48,34; $\gamma_{20} = 21,18$; (P) obs. = 422,90.

9° *Triméthyl-2.4.7-octane*, $C^{11}H^{24}$: $E_{746mm} = 167°,5$; $d_{20}^{20} = 0,7344$; $n_D^{20} = 1,4132$; R.M. obs. = 52,99; $\gamma_{20} = 22,26$; (P) obs. = 461,80.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Cristaux liquides produits par évaporation ou refroidissement d'une solution aqueuse de tartrazine.* Note de M. **Paul Gaubert.**

J'ai montré antérieurement que les substances donnant des cristaux liquides par refroidissement d'une masse fondue, peuvent aussi en produire par évaporation d'une solution, mais dans ce cas, leur existence est tout à fait éphémère et parfois difficile à constater [1].

Le but de cette Note est de signaler qu'une solution aqueuse d'une matière colorante artificielle, la tartrazine, ne donnant pas de cristaux liquides à haute température pour les raisons indiquées plus bas, peut déposer des cristaux liquides optiquement positifs à la température ordinaire et ce fait est important en ce qu'il permet de faire aisément de nombreuses observations..

Cette substance, sel trisodique de l'acide tartrazinique (acide 1, *p*-sulfoxyphényl-4, *p*-sulfoxybenzène-azo-5-oxypyrasol-3-carbonique), se présente en très petits cristaux aciculaires, probablement orthorhombiques, à allongement optique négatif, très réfringents et très biréfringents ($n_g > 1,80$, $n_p = 1,49$). Ces cristaux sont anhydres, ne fondent pas et peuvent être

---

[1] P. Gaubert, *Comptes rendus*, **163**, 1918, p. 392.

portés à la température de 300° et même au-dessus sans s'altérer. Ils sont très solubles dans l'eau froide et en toute proportion dans l'eau chaude. Au contact d'un peu d'eau, ils ne passent pas à la stase mésomorphe, comme ceux de l'acide 10-bromophénanthrène-8-sulfonique, corps étudié par H. Sandquist, O. Lehmann, G. Friedel [2], etc.

A cause du mode particulier de production des cristaux liquides de la tartrazine, les phénomènes observés sont très variés; en voici quelques-uns.

Une goutte de la solution saturée à chaud, à 50° par exemple, est déposée sur une lame de verre porte-objet et étendue autant que possible sur cette dernière pour faciliter l'examen microscopique. Maintenue à cette température ou abandonnée au refroidissement, il se produit habituellement d'abord des cristaux solides sur les bords de la goutte, identiques à ceux mentionnés plus haut, et ensuite vers l'intérieur un liquide très biréfringent, très fluide de la stase nématique proprement dite (terminologie de G. Friedel). En outre, des plages isolées de cette forme apparaissent au milieu de la solution isotrope. On peut aussi couvrir la goutte avec une lamelle et le mieux est alors de faire la solution en chauffant une petite masse de tartrazine, imbibée d'eau, placée au milieu du couvre-objet. Ce dernier retarde l'évaporation et les phénomènes à observer sont de plus longue durée qu'avec une couche liquide à l'air libre. Naturellement, quelques tâtonnements sont nécessaires pour obtenir les meilleurs résultats au point de vue de l'étendue, de la clarté et de la durée des plages liquides anisotropes.

Mais la stase nématique n'est pas la seule à se produire. Au milieu de ses plages apparaît la stase smectique, représentée par des cristaux à coniques focales montrant des caractères très variés, modifiés au contact des bulles d'air et des cristaux solides. Dans tous les cas, ils s'accroissent aux dépens des plages nématiques.

Les cristaux de ces deux stases peuvent se maintenir un certain temps, 10 minutes et même plus, mais ils ne sont pas stables. Au milieu des plages de la stase nématique, apparaissent de petits sphérolites de tartrazine, formés par des fibres assez larges, à allongement optique négatif. Leurs propriétés sont celles des cristaux solides étudiés plus haut. Au bout de peu de temps, il se produit un fait inattendu : une auréole liquide monoréfringente allant en s'élargissant, entoure ces sphérolites dont l'accroisse-

---

(1) Sandquist, *Kolloïd Zeitsch.*, **19**, 1916, p. 113; O. Lehmann, *Ann. der Phys.*, **50**, 1916, p. 699; G. Friedel, *Ann. de Phys.*, **18**, 1922, p. 382.

ment se ralentit. L'examen en lumière convergente montre que l'isotropie n'est pas due à une orientation nouvelle perpendiculaire à l'axe optique et que le liquide est bien isotrope. Le liquide de la stase nématique coule vers cette auréole, au contact de laquelle il se dissout.

L'instabilité de la forme nématique entraîne celle de la forme smectique qui passe à la première et qui, par conséquent, ne contribue pas directement, ou du moins rarement, à l'accroissement des cristaux solides.

D'autres faits peuvent être observés. Ainsi des gouttelettes isolées isotropes, deviennent brusquement biréfringentes (stase nématique) et de nouveau monoréfringentes. Ces transformations peuvent se répéter deux ou trois fois avant l'apparition de la forme solide. Ce fait doit être attribué au dégagement de chaleur, dû à la production du cristal liquide, provoquant un léger échauffement de la goutte, mais suffisant pour amener l'instabilité de ce dernier.

Les phénomènes observés avec la tartrazine [1] sont donc différents de ceux obtenus avec le composé de H. Sandquist.

Pour les expliquer on peut admettre, par analogie avec ce qui se produit avec les solutions sursaturées donnant les cristaux liquides (azoxyanisol, azoxyphénétol, etc.), que, suivant les conditions d'évaporation ou de refroidissement, une solution sursaturée de tartrazine laisse déposer plusieurs modifications, une solide stable et deux liquides biréfringentes instables.

La production autour des cristaux solides d'une auréole liquide isotrope doit être attribuée à la diminution ou même à la suppression de la sursaturation au contact de ces cristaux entrainant l'instabilité de la stase mésomorphe dans leur voisinage.

---

[1] Les résultats fournis par trois échantillons d'origine différente ne sont pas identiques. Ils diffèrent légèrement par le degré de stabilité des deux formes liquides biréfringentes. Avec l'un deux, la stase smectique apparaît difficilement, fait qui doit être attribué à des impuretés. En effet l'addition de matières étrangères, même en faible quantité, empêche ici, la plupart du temps, la production des phases liquides anisotropes

GÉOLOGIE. — *Sur la tectonique du Sud du Massif de l'Aurès.* Note [1] de M. **Robert Laffitte**, présentée par M. Ch. Jacob.

L'orientation des axes tectoniques de l'Atlas saharien, dans le Sud constantinois, est sensiblement SW-NE, contrastant avec la direction générale de la chaîne, ici sensiblement W-E. Cette disposition tient à ce que les différents chaînons, obliques par rapport à la chaîne, se relayent sans se prolonger et apparaissent latéralement les uns après les autres.

Cependant, les études que j'ai poursuivies cette année dans le Sud de l'Aurès m'ont montré un certain nombre de chaînons, disposés sur un arc très ouvert, légèrement concave vers le Sud et dont l'orientation est sensiblement W-E. Ces chaînons, qui s'alignent les uns à la suite des autres sur environ 120^{km}, forment une ride, bien apparente sur la carte au 1/200000e, séparant l'Atlas saharien de la dépression du Chott Melrhir. On peut l'appeler, du nom du plus important d'entre eux, *chaîne du Djebel Rheliss*. Elle comprend de l'Ouest à l'Est à partir de Biskra : les Djebel Guechrich, D. Guechricheur, D. Guettaoua, D. er Rieh, D. Rheliss, D. Sidi Ziad, D. Mta el Khanguet Sidi Nadji. Peut-être même, les îlots de Nummulitique, figurés sur la carte au 1/800000e de l'Algérie au Sud de Dj. Chechar, et que je n'ai pas encore étudiés, en font-ils encore partie.

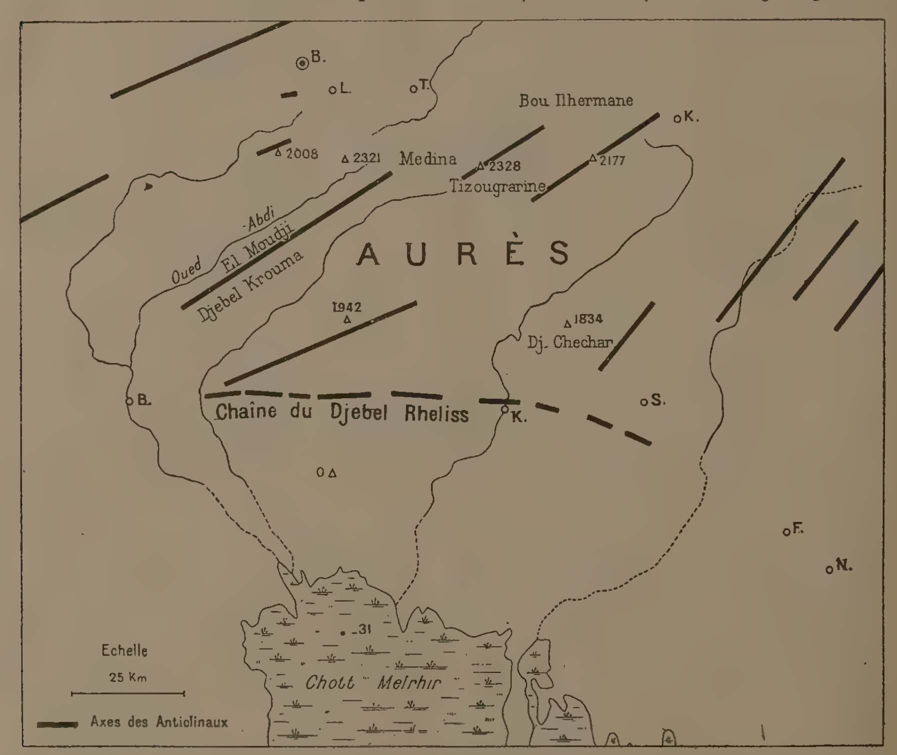
Les chaînons sont des anticlinaux très dissymétriques, dont le cœur est formé de calcaires maestrichtiens. Sur les flancs sud, on voit la série normale : calcaires maestrichtiens, marnes daniennes, marno-calcaires de la base du Nummulitique, calcaires à silex du Suessonien; au contraire, sur les flancs nord étirés, ne subsistent généralement que les calcaires maestrichtiens.

Les anticlinaux apparaissent isolés au milieu des couches rouges du Saharien, c'est-à-dire du Miocène supérieur et du Pliocène. Il est d'ailleurs particulièrement remarquable de voir, sur les versants sud, les premières couches du Saharien généralement concordantes sur le Nummulitique et toujours redressées avec lui. Donc, au début du Néogène, la limite sud des plissements pyrénéens qui avaient affectés toute la Berberie, passait au Nord de la chaîne du Djebel Rheliss et celle-ci faisait encore partie du plateau saharien. Au Nord de cette chaîne, au contraire, dans l'Aurès et les

---

[1] Séance du 27 novembre 1933.

régions voisines, le Saharien et même le Cartennien (Burdigalien) se rencontrent sous forme de lambeaux horizontaux ou subhorizontaux, recouvrant en discordance tous les terrains antérieurs, parfois relevés à la verticale. En outre de ceux portés sur la carte au 1/800000e, j'ai pu en



reconnaître de nombreux autres : Djebel Krouma, Tizougrarine, Boui-Ilhermanne, el Moudji.

Mais pendant que l'Aurès plissé était envahi par la mer cartennienne qui respectait seulement quelques sommets, la région de la chaîne du Djebel Rheliss et le Sahara restaient émergés : les formations du Néogène y sont continentales.

Ultérieurement le massif de l'Aurès s'est trouvé surélevé en masse, sans véritables déformations, comme en témoignent les nombreux lambeaux du Cartennien, parfois portés à 2000^m d'altitude et restés cependant horizontaux. En même temps s'est formée la fosse sud-Aurasienne, immense dépression mise en évidence par M. Savornin.

Ainsi la base du Néogène était portée au Nord du Djebel Rheliss à + 2000^{m} et au Sud abaissée à — 2000^{m}. A la limite des deux régions naissaient les accidents du Djebel Rheliss. L'enfoncement du compartiment sud semble avoir été accompagné d'un mouvement relevant son bord septentrional, et donnant naissance à la chaîne dont s'explique ainsi l'asymétrie.

Ce mouvement doit être contemporain de la formation des derniers poudingues de la série rouge du Saharien : sur les couches argilo-sableuses de base de ce terrain vient une série de poudingues épaisse d'une centaine de mètres, au sein de laquelle on remarque de nombreuses discordances.

La formation de la chaîne du Djebel Rheliss eut pour résultat d'incorporer à l'Atlas saharien des chaînons de formation plus récente et d'orientation nouvelle.

GÉOLOGIE. — *Sur le Synclinal de Rians (Var).* Note (¹) de M. **Albert de Lapparent**, présentée par M. Ch. Jacob.

La vallée synclinale de Rians (Var), orientée de l'Est à l'Ouest, et empruntée par le récent tracé de la ligne Avignon-Nice, est remplie sur une longueur de 22^{km} par les couches de passage du Crétacé au Tertiaire, reposant sur le Jurassique supérieur ou le Néocomien.

Vers l'Est, les grès et calcaires rognaciens passent latéralement à des poudingues très développés, transgressifs sur le Trias.

Aux environs immédiats de Rians, la feuille d'Aix au 1/80000e a figuré de grandes failles rectilignes traversant le synclinal. Le dôme de calcaire rognacien situé à l'Ouest du village est en effet limité, au Sud-Est et à l'Est, par une faille; mais cet accident local ne paraît pas se prolonger dans le Jurassique. L'étude des contours du Trias m'a révélé l'unité du synclinal de Rians : les couches tertiaires se continuent en effet sans interruption *sous* ce Trias. Cette masse très confuse et broyée ne comprend pas seulement des cargneules et des marnes avec gypse, mais encore des dolomies grises, probablement hettangiennes, soit en gros blocs emballés dans le Keuper, soit, sur les bords, en affleurements plus étendus. L'érosion a isolé huit lambeaux, entre lesquels on retrouve les argiles rouges et les sables. Dans la vallée étroite qui va de Rians à la plaine de Valavès, on peut encore observer, en plusieurs points, la superposition du Trias, et du

(¹) Séance du 27 novembre 1933.

Lias qui lui est intimement lié, à l'Éocène inférieur et au Jurassique. Le Trias de Rians n'est donc pas comparable aux *bandes transversales* qui joueraient en Provence « le rôle d'obstacles ou de barrières dans le champ de développement des plis principaux »; il se trouve entièrement en recouvrement, sur 4^{km} au moins. Comme l'indique le sens des pendages et des étirements sur les bords, sa racine doit être cherchée vers le Nord et se trouverait peut-être sous la plaine de Valavès.

Au Sud, deux plis couchés et déversés vers le Nord, le pli du Grand Sambuc et le pli d'Artigues, bordent le synclinal. Collot [1] les a décrits l'un et l'autre comme enracinés. Trois lambeaux de recouvrement importants se rattachent au pli d'Artigues : celui de Laval; celui de la Plane, qui repose, même au Sud, sur les argiles et sables éocènes, contrairement au figuré de la carte; celui du château d'Artigues, non encore signalé, constitué par du Jurassique supérieur et moyen très écrasé.

Au Nord, le synclinal de Rians est limité par deux plis faisant face aux précédents et déversés vers le Sud. L'anticlinal de Lingouste, dissymétrique vers le Nord-Est au pont de Mirabeau sur la Durance, est par contre renversé vers le Sud à son extrémité Sud-Est. Cet accident est limité par une faille sur le vieux chemin de Rians à Saint-Paul, et le Jurassique de l'Oratoire Saint-Marc s'enfonce sous le Danien. Au Nord-Est de Rians, les argiles et sables tertiaires buttent par faille contre un anticlinal jurassique qui, à partir de Castillon, se déverse par-dessus l'Éocène et le Danien, jusqu'à donner le lambeau de recouvrement de la Blanque. Au delà vers l'Est, le pli se continue dans le signal du Mont-Major; mais si le Jurassique supérieur chevauche encore très nettement le Danien à Roquerousse, ce mouvement s'atténue beaucoup sur la route au Nord d'Esparron; et, près du Haut Adret, les argiles et grès, qui m'ont fourni un humérus d'*Hypselosaurus priscus* Math., reposent sur le Jurassique supérieur à pendage Sud par l'intermédiaire d'une couche de bauxite; cette terminaison périclinale se suit vers la Combe et tourne au Nord vers Montmayon.

Collot [2] avait déjà figuré le double déversement sur les bords de la vallée de Palières; je n'ai pu que vérifier l'exactitude de ces vues. L'existence de dômes ou brachyanticlinaux, et le manque de continuité des plis en direction, sont des faits très caractéristiques de cette partie de la Provence. Cette structure morcelée semblait « peu satisfaisante » à Marcel Bertrand [3].

---

(1) *Bull. Soc. géol. Fr.*, 3e série, **19**, 1891, p. 1141.

(2) *Op. cit.*, p. 1147.

(3) *Bull. serv. Carte géol. Fr.*, n° **68**, 1899, p. 2.

Cependant, malgré l'exemple du pli de Glaris, on ne peut appliquer ici l'hypothèse d'une grande nappe de recouvrement : j'ai pu en effet vérifier l'enracinement de tous ces brachyanticlinaux. Il paraît certain que les plis du Grand Sambuc et d'Artigues, couchés vers le Nord, sont des plis provençaux d'âge Éocène supérieur; je pense par contre que ceux de Lingouste et de Mont-Major, probablement esquissés à l'état d'anticlinaux dès cette époque, ont été repris et déversés au Sud lors de mouvements alpins.

GÉOLOGIE. — *Observations morphologiques au Scoresby-Sund.* Note de M. **J. P. Rothé**, présentée par M. Ch. Jacob.

Le Scoresby-Sund, sur la côte Est du Groenland, a déjà fait l'objet de plusieurs études géologiques [1]; mais, faute de cartes topographiques, la morphologie en est peu connue. J'ai pu, au cours de la mission française de l'Année Polaire, y recueillir les observations suivantes.

La Terre de Liverpool apparaît, vue de l'Est, comme tronquée par une surface extrêmement nette qui monte lentement vers le Nord : elle passe de 309^m d'altitude environ au Cap Hope à plus de 1400^m au Mont Wegener, à 20^{km} au Nord. C'est sur elle que repose l'inlandsis qui couvre la partie septentrionale de la Terre de Liverpool. Cette surface se retrouve dans les sondages faits en mer, cette année, par l'expédition Lauge Koch, qui ont montré que le fond du fjord s'abaisse régulièrement jusqu'à -600^m à la base des escarpements basaltiques de la côte Sud du Scoresby-Sund. C'est encore cette surface qui tronque les terrains sédimentaires de la Terre de Jameson, depuis le Fossil Bjerget jusqu'au rivage du Halls Inlet, où elle disparaît sous les terrains erratiques et alluviaux quaternaires. On la retrouve enfin dans le Milne Land où elle forme le soubassement visible des basaltes. L'âge de ce vaste plan incliné se trouve limité entre le Jurassique supérieur du cap Leslie et l'Yprésien fossilifère qui a été reconnu au cap Dalion à la base des basaltes tertiaires [2].

Le massif ancien de la Terre de Liverpool présente au Sud une topographie molle, avec des plateaux occupés en partie par des glaciers en dômes; tandis que plus au Nord, les formes ont un caractère de jeunesse très accentué constituant un territoire à allure alpestre. La surface d'érosion

(1) A. Rosenkrantz, in *The Geology of East Greenland*, by Lauge Koch (*Medd. om Grönland*, 73, 2e Partie, 1929, p. 136).

(2) J. P. Ravn, *Medd. om Grönl.*, 27, 1902, p. 95.

sous-basaltique est ici découpée, attaquée, et se situe au-dessus des sommets en aiguilles de ce massif dont l'âpreté tient à la fois à la présence du granit qui en constitue le noyau central, à une altitude plus forte due au mouvement de bascule de la surface, qui l'a surélevée au Nord, et à la proximité des niveaux de base de l'Hurry Inlet et de l'Océan. Le relief est, surtout dans la partie méridionale, dissymétrique avec des vallons aux pentes Sud très abruptes, où se forment les niches, les cirques et les névés permanents, par l'accumulation de la neige grâce à la prédominance presque exclusive des vents venant du Nord et du Nord-Est. Cette topographie glaciaire actuelle se superpose aux traces visibles d'une glaciation plus générale et plus ancienne dont les vastes auges, aujourd'hui abandonnées par la glace, sont les témoins.

Une deuxième surface d'érosion est également visible sur les pentes Ouest de la Terre de Liverpool. C'est la surface que Nordenskjöld [1] a appelée la « zone des roches moutonnées ». En réalité, cette surface, qui est particulièrement nette sur les parties gneissiques où elle est attaquée et sculptée en creux et bosses par la glaciation récente, disparaît sous les terrains secondaires de la Terre de Jameson. Cette surface présecondaire est probablement post-hercynienne, par analogie avec d'autres régions, une trace du mouvement hercynien se retrouvant peut-être dans une ligne de contact anormal que j'ai reconnue dans le Nord de l'Hurry Inlet au cours d'une exploration avec M. Backlund; cette ligne a une direction sensiblement Est-Ouest et fait chevaucher la masse gneissique du Nord sur le noyau central granitique.

La terminaison orientale, en falaise, de la Terre de Jameson est une *cuesta* tronquée, dont la hauteur augmente vers le Nord à mesure que l'altitude de la surface prétertiaire qui la couronne, s'élève. L'Hurry Inlet et son prolongement la Ryder Elv, situés tous deux à l'Est de la *cuesta*, jalonnent une dépression périphérique au massif ancien. Enfin l'extension ancienne du Secondaire sur la Terre de Liverpool est mise en évidence par l'existence, reconnue par Bj. Petersen, dans la Baie de Rosenvinge, d'un champ de fractures, où sont conservés les grès liasiques. Ainsi, par la répartition des terrains et le développement des surfaces morphologiques, peut-on voir dans l'histoire géologique de ce morceau de la bordure orientale du Groenland une analogie avec celle de l'Est de la France, au voisinage des Vosges hercyniennes.

---

(1) O. Nordenskjöld, *Medd. om Grönl.*, 28, 2e Partie, 1907, p. 226.

GÉOLOGIE. — *La terminaison orientale du Massif primaire asturien et la structure de la région mésozoïque qui l'enveloppe vers l'Est.* Note de M. **Raymond Ciry**, présentée par M. Ch. Jacob.

J'ai montré antérieurement (¹) qu'entre Cervera de Pisuerga et La Robla, l'étroite marge crétacée comprise entre le Paléozoïque des Asturies et le Tertiaire du Bassin du Douro, *constituait le revêtement normal du massif ancien.*

Plus à l'Est, mis à part les environs immédiats de Cervera où s'introduisent quelques complications sur lesquelles je reviendrai, *les mêmes relations s'observent sur toute la bordure orientale du massif*, où la série mésozoïque est complétée à la base par du Permo-Trias, du Keuper, du Lias, du Jurassique moyen et du Crétacé inférieur et moyen, ceux-ci à faciès wealdien.

Entre Rueda et Cillamayor, cette série est encore très redressée au contact du Paléozoïque et même localement reprise dans des replis de bordure; mais à quelque distance du massif, elle devient rapidement subhorizontale.

A partir de Cillamayor, on voit les assises permo-triasique de sa base tourner vers le Nord et gagner progressivement les hauteurs de la Sierra de Brañosera et du Valdecebollas, pour coiffer complètement le Primaire. On les suit de là vers le Nord-Ouest, où elles couronnent les points culminants de la Peña Labra et de la Peña Sagra et viennent enfin se raccorder, sur la rive droite de la haute vallée du Rio Deva, près de Lebeña, avec les assises du même âge qu'y ont signalées MM. Bertrand et Mengaud (²).

Cette bande continue de Permo-Trias ceinturant le massif primaire, est elle-même enveloppée par les autres termes de la série, qui forment autant d'auréoles successives à plongement périclinal. Seul, le Keuper n'est représenté que sur une partie de la bordure; il disparaît vers le Nord, au Col Palombreras près de Reinosa, débordé par le Lias qui, à partir de ce point, repose directement sur le Permo-Trias.

Ce dispositif, caractéristique de l'ennoyage du massif ancien, est rendu plus évident encore par l'existence d'ondulations synclinales à la faveur desquelles le Keuper, parfois même le Lias et le Crétacé s'engagent vers

(¹) *Comptes rendus* 187, 1928, p. 987.

(²) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 4ᵉ série, 12, 1912, p. 504.

l'intérieur du massif primaire. Les plus importantes sont celle de la Hermida au Nord et celle d'Abiado-Reinosa au Centre.

Au Sud, près de Cervera, existe dans le Primaire, une autre de ces digitations synclinales dont le flanc septentrional, poussé du Nord vers le Sud, chevauche le flanc méridional, peu développé longitudinalement et s'ennoyant brusquement vers l'Est. Les accidents de la bordure mésozoïque qui ont été signalés dans cette région et qui ont fait penser à l'existence possible de grands charriages, sont en relation avec cette disposition et se résument en un empilement de deux écailles mésozoïques, plongeant au Nord vers le Primaire du flanc septentrional et chevauchant au Sud la couverture du flanc Sud ennoyé. Ainsi que le montre leur étude détaillée vers l'Est, où, la structure se régularisant, on voit l'écaille Nord passer à la couverture normale du massif, l'autre au revêtement anticlinal du flanc méridional, ces accidents résultent simplement d'un resserrement local de la digitation.

Le Massif paléozoïque asturien apparaît donc comme un pli de fond qui s'ennoie périclinalement vers l'Est en même temps qu'il montre une tendance générale au déversement vers le Sud.

Dans le cadre où je l'ai étudié [1], le domaine mésozoïque et tertiaire, qui enveloppe vers l'Est et le Sud-Est le Massif ancien des Asturies, correspond dans l'ensemble à une vaste carapace anticlinale.

Trois zones principales peuvent y être distinguées :

a. Dans le Sud, en bordure du Bassin tertiaire du Douro, se rencontre une première zone étroite, violemment plissée, de direction NW-SE et qui prolonge les accidents du front méridional du massif primaire. Au voisinage du massif, tous les accidents, souvent très compliqués, qui jalonnent cette bande — Écailles de Valdespinoso, Pli couché et lambeau de recouvrement du Haut-Ritobas, Écailles du Barrio San Pedro, de Villela, de Amaya, etc. — sont nettement déversés vers le Sud. A l'extrémité orientale de la bande au contraire, ils prennent l'allure de refoulements verticaux avec montées de Keuper diapirique.

b. La deuxième zone occupe la plus grande partie de la région. Elle est constituée par des terrains subtabulaires ou faiblement ondulés, qui se disposent en auréoles, autour de l'ennoyage du massif paléozoïque. Une longue ligne de dislocation, offrant les caractères d'une faille oblique à voussoir septentrional chevauchant, la parcourt, du Nord-Ouest au Sud-Est, dans toute sa longueur depuis Lomilla jusqu'au delà de Montorio.

---

[1] Ce cadre est limité au Sud par le Bassin tertiaire du Douro, à l'Est par le méridien de Poza de la Sal, au Nord par une ligne passant par Reinosa, Cilleruelo et le Castro de Valnera.

c. La région des bassins tertiaires du Valdivielso et de Mundoval constitue enfin la troisième zone dans laquelle, à côté de ces bassins à fond plat et à versants flexurés, se développe une série de plis plus ou moins aigus, de direction toujours NW-SE, montrant une tendance au déversement vers le Sud. Tels sont les anticlinaux de Lova, de Colina, du Alto San Cristobal, les dômes de Dobro, de Huidobro, de Rucandio, etc.

La constance des directions asturiennes NW-SE et la tendance générale au déversement vers le Sud caractérisent tous les accidents des diverses zones de cette carapace, dont les grandes lignes structurales apparaissent ainsi étroitement liées au dispositif tectonique du massif ancien.

MÉTÉOROLOGIE. — *Sur les enveloppes d'isobares* (1). Note (2) de M. G. **Dedebant**, transmise par M. E. Fichot.

1. Une isobare de cote déterminée P_0, dont l'équation est

$$P(x, y, t) = P_0,$$

n'est autre chose, analytiquement parlant, qu'une courbe dépendant d'un seul paramètre t. Comme telle, elle admet une enveloppe dont l'équation s'obtient en éliminant t, entre l'équation de l'isobare et l'équation « adjointe » :

$$\frac{\partial P}{\partial t}(x, y, t) = 0.$$

Celle-ci représente pratiquement la ligne de *tendance nulle*. Les points *caractéristiques* d'une isobare sont donc des points d'intersection avec la ligne de tendance nulle.

D'où :

Règle des enveloppes. — Aux points communs d'une isobare et de la ligne de tendance nulle, l'isobare se meut (d'une manière instantanée) parallèlement à elle-même.

La vitesse du point caractéristique sur l'enveloppe s'obtient en différentiant l'équation adjointe, ce qui donne

$$\frac{\partial^2 P}{\partial x\,\partial t}dx + \frac{\partial^2 P}{\partial y\,\partial t}dy + \frac{\partial^2 P}{\partial t^2}dt = 0.$$

---

(1) Voir *Comptes rendus*, **185**, 1927, p. 359; **189**, 1929, p. 1901; **194**, 1932, p. 1673; **196**, 1933, p. 1736.

(2) Séance du 27 novembre 1933.

D'où, en prenant l'enveloppe comme ligne de coordonnées $x(dy=0)$:

$$\frac{dx}{dt}=-\frac{\dfrac{\partial^2 P}{dt^2}}{\dfrac{\partial^2 P}{\partial x\,\partial t}}.$$

2. La considération des directions de déplacement des points caractéristiques va nous conduire à un criterium très simple, pour juger si un individu isobarique se creuse ou se comble.

Lorsque ces vitesses de déplacement sont *parallèles* à la trajectoire du centre, on en déduit que les isobares ne s'agrandissent ni ne se rétrécissent, donc que l'individu isobarique examiné n'évolue pas.

Si, au contraire, elles *divergent* par rapport à la vitesse du centre, les isobares s'agrandissent et l'on a *creusement* (s'il s'agit d'une dépression) ou *renforcement* (s'il s'agit d'un anticyclone).

Si elles *convergent*, les isobares se rétrécissent, donc *comblement* (dépression) ou *affaiblissement* (anticyclone).

Ces remarques permettent de prolonger l'étude de l'évolution au delà du centre, dont la tendance manque souvent sur les cartes.

3. *Isobares sans enveloppe.* — Il peut arriver que la ligne de tendance nulle ne coupe pas certaines isobares. Celles-ci n'ayant pas de points caractéristiques réels n'ont pas de points communs réels avec leurs positions immédiatement futures. Ces positions sont donc tout entières extérieures ou tout entières intérieures aux positions actuelles.

Il y a alors *évolution sur place* sans déplacement (ou du moins : faible déplacement masqué par l'évolution). Ce sera un creusement ou un comblement, selon le signe des tendances à l'intérieur des isobares considérées.

La formule de la vitesse normale d'une isobare [1] convient particulièrement à ce cas, pour apprécier la vitesse d'extension ou de rétrécissement de l'isobare.

4. L'évolution, dont on peut juger par la convergence ou la divergence des enveloppes, n'est pas la même que celle définie dans notre précédente Communication : l'évolution barométrique [2].

Celle-ci éliminait l'évolution *apparente* due au déplacement de la perturbation dans un champ stable de relief non uniforme.

---

[1] *Loc. cit.*

[2] *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1736.

Celle-là mélange au contraire cette évolution apparente à l'évolution propre.

Pour effectuer la séparation, reprenons la formule donnant l'évolution propre [1]

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \Omega\frac{\partial\rho}{\partial x}.$$

x est la direction de migration, définie par les noyaux. En un point caractéristique

$$\frac{\partial P}{\partial t} = 0.$$

Donc

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \Omega\frac{\partial P}{\partial x}.$$

Pour juger de l'évolution propre, il suffit donc d'examiner la convergence ou la divergence des enveloppes, non plus par rapport au déplacement du centre, mais par rapport à la direction de migration définie par les noyaux.

PALÉONTOLOGIE. — *Remarques sur les Chéloniens fossiles de la famille des Amphichélydés.* Note de M. **F.-M. Bergounioux**, présentée par M. Ch. Jacob.

Les premiers Chéloniens connus ont été classés dans la famille tout entière fossile des Amphichélydés, définie par le paléontologiste américain Hay [2], qui l'a considérée comme le tronc primitif d'où auraient divergé les deux grands groupes de Chéloniens qui ont subsisté jusqu'à nos jours : Athèques et Técophores. Pour étayer sa manière de voir, M. Hay avait tout d'abord remarqué, d'une façon d'ailleurs fort ingénieuse, que les écussons supplémentaires (supra-marginaux), observés sur la carapace dermique de *Triassochelys*, *Proganochelys* du Keuper germanique, portaient, au nombre de sept rangées grossièrement parallèles dans le sens longitudinal, les écussons cornés de la carapace des Amphichélydés, Ce fait, mis en relation avec les sept rangées parallèles de tubercules osseux rencontrés sur la carapace de cuir des tortues Athèques, était invoqué en faveur de

(1) Voir note (2), page 1448.
(2) O. P. Hay, *Bull. American Mus. His. Nat.*, **21**, 1905, p. 137.

l'établissement de la descendance des Athèques par rapport aux Amphichélydés. Il est à peine besoin de signaler ce que ce rapprochement a de superficiel. On ne saurait, en effet, assimiler à la carapace des Athèques, qui n'a aucun rapport avec l'endosquelette absolument indépendant de cette couverture, le bouclier dorsal des Técophores qui fait partie intégrante du squelette au point qu'il est impossible dans une plaque costale osseuse de déterminer ce qui appartient en propre à la côte et à la carapace. Les Amphichélydés font sans contestation possible partie des Técophores. Il apparaît donc impossible de soutenir qu'ils sont à la base des Athèques.

On ne saurait soutenir davantage que c'est à partir des Amphichélydés que se sont différenciées les deux grandes familles de Técophores, Pleurodires et Cryptodires. En fait, bien peu de différences séparent les Amphichélydés des Pleurodires; la plupart des caractères de classification sont communs à l'un et à l'autre des groupes : tête non rétractile sous la carapace, le cou se déplaçant latéralement dans un plan horizontal; sur le plastron ventral, présence de mésoplastrons de formes variées et d'écussons dermiques intergulaires. Enfin, la ceinture pelvienne est unie par suture osseuse à la carapace dorsale et au plastron ventral; chez *Triassochelys*, l'absence de suture osseuse entre le pelvis et la carapace n'a jamais été constatée d'une manière certaine.

Tous ces caractères me portent à penser que les Amphichélydés, premiers Chéloniens, sont des ancêtres directs des Pleurodires et non pas, comme le soutient encore la dernière révision anglaise du Traité classique de Zittel, parue en 1932, le tronc primitif d'où auraient divergé les branches latérales formant les familles aujourd'hui connues.

Dès lors se trouve confirmée par un nouvel argument la classification générale des Chéloniens que j'ai proposée ici même ([1]). La distinction des deux groupes Athèques et Técophores paraît absolue, aucun groupe fossile ne permettant de passer logiquement de l'un à l'autre. Il est légitime d'établir au sein des Técophores une division dichotome en Pleurodires et Cryptodires, les premiers ayant dans la famille des Amphichélydés leurs ancêtres directs. La division des Cryptodires en Lépidodermes et Gymnodermes se soutient aussi, en faisant remarquer toutefois que l'acquisition des écussons dermiques par les Gymnodermes s'est sans doute effectuée dans le curieux groupe des Carrettochélydés dont la classification avait

---

([1]) *Comptes rendus*, **195**, 1932, p. 1407.

jusqu'à ce jour présenté beaucoup de difficultés; ce groupe, en effet, contemporain des *Trionyx* éocènes, en possède tous les caractères, mais il a déjà une armature d'écussons dermiques de très faible épaisseur.

PALÉOBOTANIQUE. — *Observations sur les flores houillères de Pensylvanie (régions de Wilkes-Barre et de Pittsburgh)*. Note de MM. **W.-C. Darrah** et **P. Bertrand**, présentée par M. Ch. Barrois.

I. Dans la région de Wilkes-Barre (bande nord des anthracites), la formation de l'Allegheny mesure environ 100^m d'épaisseur et comprend de bas en haut les couches : Red Ash, Ross, Bennett, Baltimore, Lance. Baltimore (ou Big Seam) représente la célèbre couche Mammouth de la bande médiane et de la bande sud des anthracites. La flore que nous avons recueillie au toit de ces couches offre les caractères suivants : extrême abondance du *Neuropteris* (*Mixoneura*) *ovata* Hoffmann; présence très nette des *Mariopteris*, notamment de *M. nervosa* Brongn.; présence de *Pecopteris* stéphaniens : *P. unita*, *P. Plückeneti*, *P. polymorpha*, *P. lamurensis* (= *P. vestita* Lx.), ce dernier très abondant au toit de Bennett; fréquence de *Sphenophyllum majus* et *S. emarginatum*. Pas de *S. oblongifolium;* fréquence des Sigillaires cannelées en certains points : *S. tessellata*, *S. cf. elongata*, *S. lævigata*.

Ces caractères sont ceux de l'assise de la Houve (Flambants supérieurs de Sarrebrück), c'est-à-dire de l'assise la plus élevée du Westphalien (Westphalien D). Il faut signaler en outre la fréquence du *Neuropt. Scheuchzeri*, mais dans l'appréciation des flores américaines, on doit faire abstraction de cette espèce, qui est également fréquente dans les formations de Monongahela et de Conemaugh.

Nos observations sont en complet accord avec celles de M. David White, qui a publié des listes détaillées des espèces recueillies dans la formation de l'Allegheny, tant en Pensylvanie que dans la Virginie occidentale (*Bul. Soc. Géol. Améric.*, 11, 1900, p. 145-178).

II. Nous avons pu étendre nos observations aux formations de Conemaugh et de Monongahela, qui surmontent l'Allegheny dans la région de Pittsburgh. La flore du Conemaugh inférieur (épaisseur : 100^m) est peu différente de celle de la couche Lance : elle renferme en abondance : *N. ovata*, *P. lamurensis*, *et N. Scheuchzeri*, mais on y constate la présence de *Sphenophyllum oblongifolium* et jusqu'ici on n'y a pas trouvé de *Mariopteris*.

Le Conemaugh supérieur et le Monongahela (ensemble : 250ᵐ d'épaisseur au maximum) sont caractérisés par les espèces suivantes : *Lescuropteris Moori* Lx, *Odontopteris Reichi* et *O. aff. Reichi*, *Alethopteris Grandini* (même forme qu'à Saint-Étienne et dans le Gard), *S. oblongifolium* et *S. tenuifolium*, des *Pecopteris* stéphaniens nombreux et variés, *Sigillaria Brardi*, etc. Cette flore est franchement stéphanienne, bien qu'elle ne renferme pas les nombreux *Odontopteris* et *Callipteridium* que l'on rencontre en Europe. Les *Walchia* y font leur apparition dès le bas. Le *Neuropteris ovata* diminue manifestement de fréquence dans cette série, mais est remplacé progressivement par le *Mixoneura neuropteroides* Göppert.

III. Au Monongahela se superpose normalement la formation de Dunkard, que l'on trouve notamment : dans les comtés de Greene et de Washington (Pensylvanie), dans le sud-est de l'Ohio et dans le nord-ouest de la Virginie occidentale. M. D. White a montré que la flore du Dunkard, riche en *Callipteris*, en *Tæniopteris* et en *Walchia*, est une flore autunienne.

IV. Nous rappellerons enfin que la formation de l'Allegheny repose sur le Conglomérat de Pottsville, sommet de la série de Pottsville. Les travaux de M. D. White (1900) ont établi que la série inférieure de Pottsville représente le Westphalien A (avec peut-être un peu de Namurien à la base), caractérisé par le *Neuropteris Pocahontas* D. White; elle renferme des formes proches parentes de *Sphenopt. Hœninghausi*, *N. Schlehani* et *Mariopteris acuta*, sinon même identiques. La série supérieure de Pottsville, intercalée entre les assises A et D et renfermant des *Neuropteris* des types *N. gigantea*, *N. pseudogigantea* et *N. flexuosa* Sternb., représente par conséquent les assises B et C du Westphalien d'Europe. L'assise C serait toutefois extrêmement réduite en Pensylvanie. La série de Pottsville mesure 400ᵐ d'épaisseur au maximum dans la région de Pottsville.

Ces dernières conclusions découlent directement des travaux de M. D. White sur les flores houillères et permiennes d'Amérique (1897-1905), qui permettent donc d'établir une corrélation précise avec la série stratigraphique européenne. Certaines circonstances rendaient cette corrélation très difficile : d'une part de nombreuses espèces américaines sont différentes des nôtres; d'autre part, l'étude des flores houillères de l'Europe occidentale n'était pas assez avancée en 1905. Malgré les travaux de R. Zeiller, il subsistait une lacune due à notre connaissance insuffisante de la flore des couches de Sarrebrück.

PHYSIOLOGIE. — *Les teneurs en calcium des muscles striés et du foie chez les Cobayes normaux, inanitiés ou atteints de scorbut aigu et de scorbut chronique.* Note de M[lle] **A. Michaux**, présentée par M. E. Leclainche.

Nous avons constaté, dans une Note précédente [1], que la teneur en calcium du *sang total* s'élève notablement au cours du scorbut aigu et chronique, malgré une diminution sensible du nombre des éléments sanguins, leucocytes et surtout hématies, une assez forte augmentation de la teneur en eau [2] et, dans le *plasma*, des variations peu marquées du taux calcique [3]. Ayant également observé une diminution importante des quantités de calcium éliminées par la voie rénale, nous avons recherché si les teneurs en cet élément des muscles des membres et du foie étaient aussi modifiées au cours de l'avitaminose C.

Ces tissus ont été prélevés sur des Cobayes recevant soit des régimes complets naturels ou artificiels [régime scorbutigène de M[me] Randoin [4], contenant 4, 4,5 ou 5 pour 100 de lactate de chaux complétés par 2 ou 3^{cm^3} de jus de citron ordinaire ou décitraté], soit le même régime scorbutigène additionné ou non de $0^{cm^3},75$ de jus de citron décitraté afin de provoquer un état scorbutique chronique ou aigu, soit uniquement de l'eau distillée.

Le fer et le magnésium de ces tissus ont été éliminés par le procédé de M. Javillier et D. Djelatidès [5] et le calcium a été titré au permanganate de potassium. *Pendant les 15 heures qui précédèrent la mort de tous les Cobayes, ceux-ci ne reçurent exclusivement que de l'eau.*

Résultats. — I. La diète hydrique imposée pendant quelques heures explique les teneurs relativement faibles trouvées dans les *muscles* des Cobayes recevant le régime naturel, les moyennes calculées pour 1000^g de tissu frais et sec étant respectivement de $0^g,057$ et $0^g,267$ de calcium. Ces moyennes sont de $0^g,233$ et $1^g,023$ chez les Cobayes qui, après avoir été soumis au régime artificiel complet *renfermant* 5 *pour* 100 *de lactate de chaux*, présentent tous des symptômes de scorbut. Chez les inanitiés, les teneurs moyennes sont égales à $0^g,310$ à $1^g,311$.

---

(1) M[lle] A. Michaux, *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 865.

(2) M[me] L. Randoin et M[lle] A. Michaux, *Comptes rendus*, **188**, 1929, p. 729.

(3) M[me] L. Randoin et M[lle] A. Michaux, *C. R., Soc. Biol.*, **100**, 1929, p. 11.

(4) *Bull. Soc. Chim. biol.*, **5**, 1923, p. 806.

(5) *Ann. Falsif. et Fraudes*, **24**, 1931, p. 133.

Plus la ration *scorbutigène* est riche en calcium, plus les taux calciques des muscles s'élèvent *dans les cas graves de la maladie aiguë ou chronique*, où les moyennes atteignent respectivement 0^g^,407 et 0^g^,353 pour 1000^g^ de tissu frais et 2^g^,114 et 2^g^,236 pour 1000^g^ de tissu sec. Cette rétention, ainsi que les données précédemment acquises, montrent que la composition chimique des muscles est profondément modifiée au cours du scorbut : diminution de la teneur en potassium, élévation notable des teneurs en chlore, sodium et calcium, variations peu importantes du taux du phosphore.

II. Les taux calciques trouvés dans le *foie* de tous les Cobayes soumis aux régimes artificiels (complets et scorbutigènes) et à l'inanition hydrique sont sensiblement égaux entre eux et plus faibles que ceux qui ont été obtenus chez les Cobayes recevant la ration naturelle.

	Teneurs en calcium pour 1000^g^			
	de muscle frais.	de muscle sec.	de foie frais.	de foie sec.
Cobayes soumis : a. Au régime naturel.				
	0^g^,055	0^g^,251	0^g^,108	0^g^,414
	0,057	0,255	0,125	0,477
	0,061	0,295	0,133	0,532
Moyennes.....	0,057	0,267		
b. Au régime scorbutigène (4 °/₀ lactate de chaux) + 2^cm3^ jus de citron.				
	0,110	0,506		
c. Au régime scorbutigène (4,5 °/₀ lactate de chaux) + 3^cm3^ jus de citron.				
	0,047	0,192	0,068	0,234
d. Au régime scorbutigène (5 °/₀ lactate de chaux) + 2^cm3^ jus de citron.				
Scorbut léger.	0,214	0,965		
e. Au régime scorbutigène (5 °/₀ lactate de chaux) + 3^cm3^ jus de citron décitraté.				
Scorbut léger.	0,237	1,007	0,042	1,393
	0,247	1,097		
Moyennes.....	0,233	1,023		
f. A l'inanition hydrique.				
	0,316	1,240		
	0,331	1,362	0,073	0,304
	0,282	1,332	0,050	0,198
Moyennes.....	0,310	1,311		

	Teneurs en calcium pour 1000g			
	de muscle frais.	de muscle sec.	de foie frais.	de foie sec.
Cobayes soumis : g. Au régime scorbutigène (4 pour 100 lactate de chaux).				
	0g,248	1g,216	—	—
	0,204	1,294	—	—
h. Au régime scorbutigène (5 pour 100 lactate de chaux).				
	0,189	0,966	—	—
Scorbut grave.	0,306	1,261	0g,066	0g,255
	0,446	2,317	0,071	0,270
	0,468	2,763		
Moyennes.....	0,407	2,114		
i. Au régime scorbutigène (5 pour 100 lactate de chaux) + 0cm³,75 jus de citron décitraté.				
	0,065	0,541	—	—
	0,105	0,741		
			0,065	0,282
Scorbut grave.	0,282	1,657	0,062	0,279
	0,350	1,807		
	0,427	3,246		
Moyennes.....	0,353	2,236		

PHYSIOLOGIE. — *Le potassium, élément adrénalinogène.* Note de M. **René Hazard**, présentée par M. A. Desgrez.

L'action hypertensive que peut exercer le chlorure de potassium injecté au chien par la voie intraveineuse n'apparaît guère pour les doses de 0g,01; elle est peu marquée par la répétition de ces doses; elle ne se développe bien que par l'injection rapide de 0g,015 à 0g,020 par kilogramme que l'on ne peut mettre en œuvre le plus souvent qu'après avoir préalablement protégé le cœur contre son intoxication brutale par le potassium [1].

[1] Cette protection peut être réalisée par le camphre et ses dérivés sulfonés (Jeanne Lévy et A. Beaune, *Bull. des Sc. pharmacol.*, 39, 1932, p. 217). Elle l'a été dans ces expériences par l'injection plusieurs fois répétée de 0g,01 par kilogramme de chlorure de potassium, les doses faibles répétées diminuant la toxicité générale des doses fortes comme l'ont montré les auteurs ci-dessus.

Dans ces conditions on observe chez l'animal soumis à la respiration artificielle, après une phase de dépression plus ou moins marquée, même après vagotomie, des effets qui rappellent ceux de l'adrénaline : hypertension (avec accélération cardiaque et augmentation d'amplitude quand les vagues sont paralysés); vasoconstriction rénale (*fig.* 1); hyperglycémie.

Ces effets peuvent être renouvelés plusieurs fois de suite.

Ils sont d'origine sympathique car l'hypertension est remplacée par l'hypotension chez l'animal d'abord soumis à l'action de la yohimbine. Ils correspondent à une décharge d'adrénaline : après surrénalectomie on n'observe ni hypertension, ni vasoconstriction, ni hyperglycémie. Seule se manifeste alors l'action dépressive du potassium que ne vient plus combattre l'hyperadrénalinémie. Il en est de même d'ailleurs dans le cas de perfusion intraveineuse lente de chlorure de potassium chez l'animal normal.

L'excitation purement adrénalinogène provoquée par le potassium est d'origine périphérique. On peut l'observer après section des splanchniques. Elle se manifeste encore avec netteté quand la nicotine ou la spartéine ont paralysé les ganglions [1] et que seule peut s'exercer une action sur la glande elle-même ou plus vraisemblablement sur les terminaisons post-ganglionnaires du splanchnique dans la surrénale [2]. Bien plus la spartéine renforce et prolonge l'action hypertensive et vasoconstrictive du potassium sans modifier son action hyperglycémiante, agissant ici sur l'adrénaline sécrétée comme sur l'adrénaline injectée [3]. Elle semble même favoriser la

---

[1] La nicotine a été injectée à des doses suffisantes pour supprimer sa propre action hypertensive. La spartéine à des doses ($0^g,02$ à $0^g,04$ par kilogramme) qui suppriment l'effet hypertenseur nicotinique.

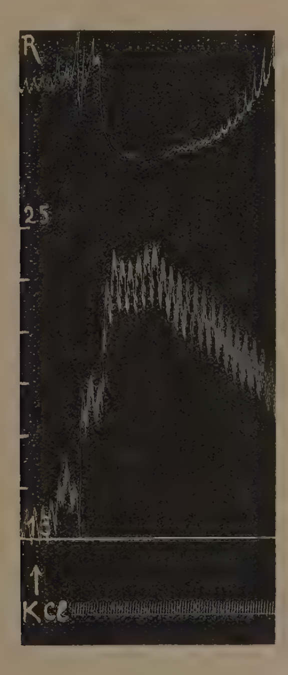
La suppression par la spartéine de l'action de la nicotine sur le cœur et l'intestin a été d'abord démontrée par Heathcote chez le lapin (*Journ. of Pharm. and exp. Ther.*, **27**, 1926, p. 431). Raymond-Hamet l'a ensuite étudiée chez le chien (*Comptes rendus*, **189**, 1929, p. 651; *Arch. Int. Pharm. et Ther.*, **38**, 1930, p. 382).

[2] Dans ces conditions, les cellules chromaffines ne seraient donc pas paralysées par ces alcaloïdes. Cette paralysie avait cependant été déduite par Anistchkow et Kusnetzow (*Arch. für exp. Path. u. Pharm.*, **137**, 1928, p. 180) de l'action de la nicotine sur l'excitabilité électrique directe de la surrénale, et par R. Hamet [voir note (1)] de l'action de la spartéine sur les effets de la nicotine.

La persistance de l'excitabilité directe ou nerveuse des cellules chromaffines par le potassium, après paralysie des ganglions, remet en question les rapports anatomiques entre ces ganglions et les cellules adrénalino sécrétrices.

[3] La spartéine renforce les effets cardiovasculaires de l'adrénaline (R. Hazard. *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 130 et 212), mais non ses effets hyperglycémiants (R. Hazard et R. Lardé, *Comptes rendus Soc. Biol.*, **112**, 1933, p. 550).

formation de l'adrénaline ; chez le chien préalablement soumis à son action une première dose de $0^g,01$ de chlorure de potassium par kilogramme exerce généralement une forte action adrénalinique alors qu'elle n'est guère efficace d'emblée chez l'animal non spartéinisé (*fig.* 2).



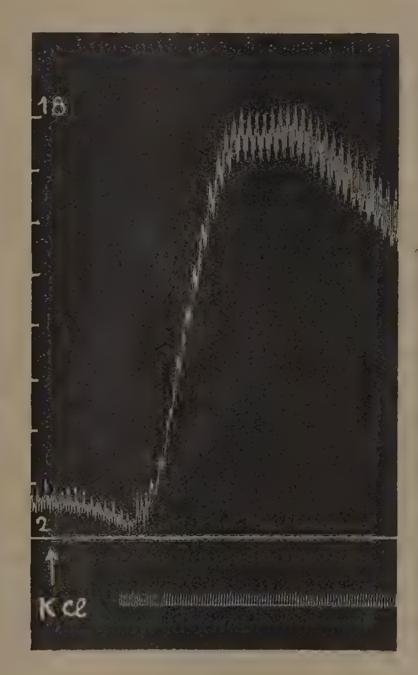


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — *Action vasoconstrictive et hypertensive du chlorure de potassium.* Chien ♀ $7^{kg},5$ chloralosé. Respiration artificielle. Vagues sectionnés. R = Tracé oncographique du rein. En dessous pression carotidienne avec traits repères en centimètres de Hg. En bas les temps en secondes. Après plusieurs injections intraveineuses de chlorure de potassium l'animal en reçoit (en ↑ KCl) une nouvelle de $0^g,015$ par kilogramme. (Tracé réduit de 1/4.)

Fig. 2. — *Action hypertensive du potassium en présence de spartéine.* Chien ♂ $7^{kg},2$ chloralosé. Respiration artificielle. Vagues intacts. Pression carotidienne avec traits repères en centimètres Hg. En bas les temps en secondes. L'animal a reçu par la voie intraveineuse $0^g,02$ de sulfate de spartéine par kilogramme. On lui injecte (en ↑ KCl) par la voie intraveineuse $0^g,01$ de chlorure de potassium par kilogramme. (Tracé réduit de 1/4.)

Il semble donc que la spartéine en paralysant les ganglions du sphanchnique sensibilise à leurs excitants les terminaisons adrénalinosécrétoires de ce nerf comme elle le fait pour les terminaisons vasoconstrictives et pour les accélérateurs cardiaques.

Quoi qu'il en soit de cette hypothèse, on peut admettre que le chlorure de

potassium est capable d'exercer par la voie intraveineuse une action adrénalinosécrétoire pure, par excitation portée sur le splanchnique au delà des ganglions.

GÉNÉTIQUE. — *Sur la diversité de la constitution génotypique chez les Souris à queue normale*. Note de M. N. **Kobozieff**, présentée par M. M. Caullery.

L'étude de la coloration du pelage chez la Souris a montré la variation de la constitution génotypique des albinos (Cuénot, 1903; Castle et Allen, 1903; Dunn et Tinsele, 1932).

J'ai cherché, de même, si les Souris à queue normalement longue, phénotypiquement semblables, ne présentent pas également quelques différences génotypiques. Dans une Note sur la reproduction des Souris anoures (Dobrovolskaïa-Zavadskaïa et Kobozieff, *C. R. Soc. Biol.*, 97, 1927), nous avons montré que ces Souris sont toujours hétérozygotes. Croisées avec des Souris à queue longue, elles donnent, en F_1, une disjonction suivant le rapport 1 = 1 (1 anormale pour 1 normale), mais les anormales ne sont pas toujours pareilles : à côté d'individus ressemblant au parent anoure, apparaissent souvent des animaux à queue plus ou moins courte.

Cette constatation suggère que le parent normal influe sur la structure des descendants anormaux et que, par suite, il peut y avoir des différences dans le patrimoine génotypique, concernant la queue, chez les souris d'origines diverses à queue normalement longue.

Pour le vérifier, nous avons utilisé des souris normales génétiquement connues, les unes N_m, provenant de parents ayant présenté des mutations de la queue, les autres N issues d'ancêtres n'ayant manifesté aucune mutation.

Les souris anoures prises pour les croisements avec ces souris normales étaient, tantôt complètement anoures A, tantôt des anoures à rudiment de queue osseux ne dépassant pas 3^{mm}, A_r.

Nous avons ainsi réalisé quatre types de croissements d'anoures avec des souris normales (voir le tableau) :

1° $A \times N_m$; 2° $A \times N$; 3° $A_r \times N_m$; 4° $A_r \times N$. — Les produits de ces quatre types de croisements ont été répartis en quatre groupes, d'après le degré de raccourcissement de la queue : *a. anoures* proprement dit; *b. formes subanoures* ayant une queue ne dépassant pas 5^{mm}; *c. brachyoures* B_r à

différents degrés (5-70^mm) et *d. souris à queue normalement longue* (70-95^mm). Nous avons calculé le pourcentage de chaque groupe par rapport au nombre total de souris à queue mutée.

Croisements.	$A \times N_m$.	$A \times N$.	$A_r \times N_m$.	$A_r \times N$.
Total des descendants	286	177	198	137
Nombre de portées	62	35	37	23
Nombre moyen de petits par portée	4,6	5,1	5,4	6,3
a. Nombre et (°/₀) des anoures	51 (35,4)	36 (48)	33 (33,7)	12 (21,8)
b. Nombre et (°/₀) des subanoures	28 (19,5)	8 (10,7)	10 (10,2)	4 (7,3)
c. Nombre et (°/₀) des brachyoures (Br)	65 (45,1)	31 (41,3)	51 (56,1)	39 (70,9)
Total des anormaux	144	75	98	55
d. Nombre des descendants à queue normale	142	102	100	82

Le pourcentage d'anoures ressemblant à l'un des progéniteurs est moindre dans le croisement $A \times N_m$ que dans $A \times N$ (35,4 pour 100 et 48 pour 100 respectivement). Au contraire, pour les deux derniers croisements ($A_r \times N_m$ et $A_r \times N$), le pourcentage global d'anoures et de subanoures est moindre dans $A_r \times N$ que dans $A_r \times N_m$ (30,1 pour 100 et 43,9 pour 100 respectivement).

Les souris anoures accouplées avec les souris à queue longue sont de même constitution génétique, d'une part dans les croisements $A \times N_m$ (anoures), d'autre part, dans les croisements $A_r \times N_m$ et $A_r \times N$ (anoures à rudiment osseux.

Or, dans chacune des deux catégories, pour les séries $A \times N_m$ et $A \times N$, on constate une différence notable dans la fréquence d'apparition des mutations caudales chez la descendance.

Cette différence est due, semble-t-il, aux progéniteurs à queue longue. A vrai dire, le pourcentage d'anoures, moins élevé dans $A \times N_m$, est dû à ce qu'un certain nombre des N_m provenaient de parents brachyoures.

Au contraire, dans le croisement $A \times N$, seuls les progéniteurs anoures régissent la fréquence d'apparition des descendants anoures et brachyoures. Les progéniteurs N n'ont ici aucune influence sur le pourcentage des souris à queue mutée.

La fréquence plus élevée d'anoures (proprement dits et subanoures), dans la descendance des $A_r \times N_m$, par rapport au cas $A_r \times N$, semble due également aux N_m. Un certain nombre de ces derniers provenaient de parents anoures. Les anoures à rudiment osseux (ayant toujours plusieurs vertèbres

caudales) se comportent génétiquement comme des brachyoures. Ce sont eux seuls, dans le cas $A_r \times N$, qui régissent la fréquence des mutations caudales.

Les progéniteurs N n'introduisent aucun facteur mutationnel dans leur descendance.

Le tableau nous montre aussi d'une part : que dans les croisements $A \times N_m$ et $A_r \times N_m$, le nombre moyen de petits par portée est respectivement 4,6 et 5,4 et la proportion des sujets anormaux et normaux est exactement 1 : 1 (142 $A + B_r$ pour 144 N, et 98 $A + B_r$ pour 100 N); d'autre part, que dans les croisements $A \times N$ et $A_r \times N$, le nombre moyen de petits par portée est plus élevé (5,1 et 6,3) et la ségrégation n'est pas conforme aux prévisions théoriques; il y a une certaine prédominance des normaux par rapport aux anormaux (102 N pour 75 $A + B_r$ et 82 N pour 55 $A + B_r$. Ainsi les progéniteurs N tendent à modifier les proportions mendéliennes en faveur de souris normales.

Ces résultats ne peuvent être interprétés que si l'on admet que les souris à queue longue, malgré leur uniformité phénotypique, peuvent être différentes au point de vue de leur constitution génotypique.

TÉRATOGENÈSE. — *Production expérimentale de l'otocéphalie et des principales malformations de la face chez le Poulet.* Note de M. **Etienne Wolff**, présentée par M. M. Caullery.

J'ai montré récemment [1] que l'on peut obtenir à coup sûr des Poulets cyclopes, en irradiant, au stade 3 à 12 somites, la zone transversale comprenant l'ébauche du prosencéphale, et qu'en faisant varier, dans les limites de cette zone, la localisation, l'étendue et l'intensité de l'irradiation, on peut produire à volonté les différents types connus de cyclopes. J'ai cherché à appliquer la même méthode tératogène (technique des irradiations localisées d'Ancel et Wolff [2] à l'obtention expérimentale des otocéphales et des plus importantes malformations de la face.

Ce groupe de malformations est presque inconnu à l'état spontané chez les Oiseaux; moins rare chez les Mammifères, il n'a jamais encore été obtenu expérimentalement chez aucune espèce animale.

---

[1] *C. R. Soc. Biol.*, **114**, 1933, p. 1032.
[2] *C. R.*, *Soc. Biol.*, **112**, 1933, p. 798.

I. *Monstruosités simples.* — Le moment le plus favorable au succès de l'expérience se place entre le stade 8 somites et le stade 15 somites. On irradie, de part en part, des zones céphaliques transversales de longueur variable, comprises entre la limite postérieure du prosencéphale et la région moyenne du rhombencéphale (extrémité antérieure du myélencéphale). Dans une série de 48 embryons opérés, sur 24 qui se développèrent au delà du septième jour (stade à partir duquel les malformations sont parfaitement caractérisées), 19 présentaient des malformations de la face, à savoir : 9 otocéphales, 4 cas d'atrophie des bourgeons maxillaires supérieurs, 5 macrostoma, 1 cas de fistule de la première fente branchiale.

a. Otocéphalie. — Ce type de monstruosité est consécutif à l'irradiation des territoires caudaux de la zone envisagée (région du métencéphale). Les monstres de cette catégorie sont caractérisés par l'*atrophie plus ou moins complète du demi-bec inférieur et de la langue;* dans les cas les plus accusés, les conduits auditifs externes communiquent avec la cavité bucco-pharyngienne, par suite de l'absence totale des dérivés du premier arc branchial. Dans les autres cas, les oreilles externes sont séparées de la fente buccale par les racines du demi-bec inférieur rudimentaire; il existe toutes les transitions entre l'agnathie et la micrognathie. (A ce groupe peut être rattaché le cas unique de fistule blanchiale, dû à une atrophie de la région caudale de l'arc mandibulaire.)

b. Atrophie des bourgeons maxillaires supérieurs. — L'intervention qui produit cette malformation est l'irradiation de la tranche céphalique située immédiatement en arrière des ébauches optiques (zone qui contient la partie antérieure du mésencéphale). Cette monstruosité est caractérisée par l'atrophie souvent complète de la région des joues, des paupières inférieures, et *des parties latérales du demi-bec supérieur.* La partie médiane du demi-bec supérieur, formée par le bourgeon frontal, est seule représentée : au point de vue de la formation du bec, cette monstruosité constitue donc exactement *la réplique de la cyclopie.*

L'analyse de ces deux malformations permet de discriminer avec précision la part du bourgeon frontal et celle des bourgeons maxillaires supérieurs dans la constitution de la région supérieure de la face.

c. Macrostoma ou bec-de-lièvre génien. — Ce type est obtenu par une intervention intermédiaire entre les conditions des deux types précédents, ou portant sur une zone plus étroite de la région du mésencéphale. Il est caractérisé par l'extension de la fente buccale en direction des oreilles externes.

Étant données les conditions de l'irradiation, les monstres présentent en outre des malformations (atrophies ou solutions de continuité) des éléments du système nerveux contenus dans la zone irradiée.

II. *Combinaisons de malformations.* — En réalisant simultanément les conditions des deux premiers groupes mentionnés, on obtient des otocéphales compliqués d'atrophie des bourgeons maxillaires supérieurs. On peut aussi combiner les conditions précédentes à celles qui déterminent la cyclopie.

a. Cyclopie superposée aux malformations précédentes. — Dans des expériences faites sur des embryons au stade 6 à 12 somites, l'irradiation a porté simultanément sur la zone du prosencéphale et tout ou partie de la zone du mésencéphale, dans quelques cas plus en arrière encore.

Sur 14 cyclopes qui se développèrent, 3 étaient otocéphales, 6 présentaient une atrophie des bourgeons maxillaires supérieurs ou le macrostoma, 3 autres étaient à la fois otocéphales et cœlosomiens (ces derniers consécutifs à une irradiation s'étendant jusqu'au pli cardiaque).

b. Opocéphales et triocéphales. — Comme dans le cas des cyclopes, on peut obtenir des monstres du groupe des otocéphales par des interventions plus précoces.

En irradiant l'extrémité céphalique, entre la 18ᵉ et la 24ᵉ heure d'incubation, j'ai obtenu, dans 3 cas, des monstres présentant à la fois des caractères de cyclope et d'otocéphale; ils diffèrent du groupe précédent par l'absence complète de différenciation des bourgeons faciaux (aucun rudiment du bec n'est visible), et par l'absence ou l'exiguïté de la fente buccale. Ils présentent en outre une atrophie plus ou moins complète de l'œil cyclopique et se rattachent aux groupes des Opocéphales et Triocéphales d'Isidore Saint-Hilaire.

Conclusion. — Les résultats qui viennent d'être exposés démontrent *pour la première fois* que l'on peut obtenir expérimentalement l'*otocéphalie et les malformations fondamentales de la face*, et qu'il est possible, suivant l'étendue et la localisation de l'intervention, de *séparer* ou de *combiner* les différentes malformations élémentaires.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La transformation directe des nitrates en ammoniaque par le mycelium des Champignons inférieurs.* Note de MM. **D. Bach** et **D. Desbordes**, présentée par M. Béhal.

Il semble aujourd'hui admis par la grande majorité des physiologistes que les Végétaux, en particulier les Moisissures, n'assimilent l'azote nitrique qu'après l'avoir transformé en ammoniaque. Cependant, dans le cas des Moisissures, la démonstration directe de cette réduction n'a pas été fournie avec une rigueur suffisante. S. Kostytschew et E. Tswetkowa (¹) l'ont sans doute observée avec l'*Aspergillus niger*, mais en milieu alcalin et dans des conditions qui ne sont pas normales pour ce champignon. G. Klein, M. Eigner et H. Müller (²) ont obtenu récemment des résultats plus sûrs. Nous avons réussi à mettre cette réduction en évidence, par la technique des cultures substituées.

Des myceliums d'*Aspergillus repens*, développés sur milieu peptoné, puis débarrassés par lavages de toute trace de la solution primitive, sont mis en contact avec un milieu complet renfermant $1^g,40$ d'azote nitrique par litre (N/10), 50^g de glucose, 20^g de ClNa, 20^g de citrate de soude (tampon du pH) et une constante minérale. Pratiquement, on opère dans des fioles coniques de 150^{cm^3}, sur des voiles de 4 jours, pesant environ $0^{cg},20$ et avec 25^{cm^3} de la solution nitratée renfermant 35^{mg} d'azote. Toutes les expériences sont faites en double, à la température de 27°.

On a d'abord vérifié que sur ce milieu, mais sans azote, il n'apparaît pas d'ammoniaque, même au bout de 5 jours de contact. L'ammoniaque de protéolyse ne vient donc pas troubler nos résultats expérimentaux. Dans un milieu très acide, à pH 1,61, qui représente la concentration maxima en ions H que l'*A. repens* peut supporter, on observe une transformation considérable de l'ion nitrique en ion ammoniacal, et la quantité d'azote ammoniacal apparu correspond assez bien au poids de l'azote nitrique disparu. On n'observe d'ailleurs aucune augmentation de poids du mycelium. La concentration en ions H a légèrement diminué : le pH est passé de 1,61 à 2,36 à la 113ᵉ heure.

(¹) S. Kostytschew et E. Tswetkowa, *Z. f. physiolog. Chem.*, 111, 1920, p. 171.
(²) G. Klein, A. Eigner et H. Müller, *Bioch. Zeitsch.*, 159, 1926, p. 200.

Durée du contact.....	12h.	24h.	48h.	85h.	113h.
	mg	mg	mg	mg	mg
N/NO³H disparu.....	1,24	0,96	3,52	2,96	3,02
N/NH³ apparu........	1,32	0,72	1,88	2,44	2,88
Poids du mycelium...	216	160	173	171	158

Dans une autre expérience, effectuée à pH 2,65, les résultats sont sensiblement du même ordre, avec, cependant, une formation plus considérable d'ammoniaque (près de 6mg à la 73e heure). Par contre, à pH 4,40 et au delà, il n'apparaît plus que des quantités négligeables d'ammoniaque; la consommation de l'azote nitrique devient considérable et les myceliums augmentent notablement de poids. Le tableau suivant résume une expérience effectuée à pH 6, 16.

Durée du contact (en heures).........	12.	36.	60.	84.	110
N/NO³H disparu (en mg).........	1,60	8,16	17,16	17,32	16,92
N/NH³ apparu (en mg)...........	0,24	0,40	0,16	0,68	1,28
Poids du mycelium (en mg).......	215	276	416	368	425

Ces faits nous paraissent démontrer que le champignon est capable en présence du sucre, de transformer l'acide nitrique en ammoniaque, mais celle-ci ne passe dans le milieu extérieur que si le milieu est relativement acide. Quelques considérations physicochimiques peuvent suffire à l'expliquer.

L'ammoniaque apparue dans la cellule y prend un état de dissociation réglé dans le pH intérieur. Comme celui-ci se maintient dans une zone faiblement acide, NH^3 doit passer en partie à l'état de molécules non ionisées (NH^4OH) qui s'hydrolysent d'ailleurs en (NH^3) et (H^2O). L'ammoniaque sous la forme (NH^3) acquiert ainsi une certaine tension dans la cellule. On sait d'autre part que sous cette forme moléculaire, elle est très apte à traverser les pores de l'ultra-filtre que représente la membrane. Il y aura donc une exosmose de (NH^3) qui se poursuivra indéfiniment, car, aussitôt arrivées dans le milieu extérieur, très acide dans le cas envisagé, les molécules d'ammoniaque s'y dissocient intégralement. La tension de (NH^3) dans la cellule reste ainsi constamment plus élevée que dans le milieu extérieur, ce qui a pour résultat de provoquer sa sortie au fur et à mesure de sa formation. Le mycelium souffre ainsi d'une véritable faim en azote : il n'augmente pas de poids.

En milieu neutre ou faiblement acide, les conditions sont tout autres. Les premières quantités d'ammoniaque passées dans la solution extérieure ne s'y ionisent que faiblement : la tension de (NH^3) dans ce milieu acquiert vite une valeur assez élevée pour que toute nouvelle exosmose de molécules devienne impossible. Par voie de conséquence, la cellule conserve à sa disposition l'ammoniaque produite et peut ainsi effectuer sa synthèse protéique : le mycelium augmente rapidement de poids.

MICROBIOLOGIE. — *Le cycle évolutif des* Actinomyces *dans les cultures après passage à travers l'ultrafiltre de collodion*. Note [1] de MM. **A.** et **R. Sartory** et **J. Meyer**.

Nous avons démontré que l'on rencontre chez l'homme des affections actinomycosiques rappelant cliniquement des pseudo-tumeurs à évolution lente dans lesquelles les formes mycéliennes et les grains font complètement défaut. D'autre part les recherches expérimentales au moyen d'ultrafiltrats obtenus par passage à travers la bougie Berkefeld, inoculés ultérieurement ou par filtration à travers le sac de collodion implanté directement dans le péritoine des animaux ont prouvé que ces stades ultrafiltrables, par passages successifs sur l'animal, confèrent à celui-ci une maladie atypique, pour les premiers passages et une actinomycose typique avec présence d'éléments mycéliens dans les lésions, par la suite.

Nous avons jugé utile de reprendre ces études afin d'examiner dans des conditions rigoureuses la possibilité du passage d'éléments actinomycétiques à travers les membranes d'ultrafiltres. Nous avons employé la technique de préparation des sacs de collodion décrite par Malfitano et Sigaud [2]; la filtration a été opérée au moyen d'un appareil spécialement construit pour filtrer par aspiration sous une pression négative de 40 à 60^{mm} de mercure, avec toutes les garanties d'une asepsie rigoureuse.

Nous avons préparé des cultures d'une souche d'*Actinomyces bovis* Harz et d'autre part on a eu recours à une race pathogène isolée de prélèvements pathologiques.

---

(1) Séance du 27 novembre 1933.

(2) Malfitano et Sigaud, *Ann. Inst. Pasteur*, **43**, 1929, p. 190.

La marche de nos expériences peut se résumer de la façon suivante :

Partant de nos souches ensemencées sur milieu de Sabouraud glucosé solide de pH = 4,8, âgées de 21 à 28 jours, nous effectuons des cultures sur milieu liquide maltosé de Sabouraud (pH = 7,2). Ces cultures âgées de 48 heures sont employées après broyage au moyen de perles de verre, en présence de 15 pour 100 de glycérine stérile, pour effectuer l'ultrafiltration dans les conditions précitées, à une température de + 18°, pendant 4 heures.

L'ultrafiltrat est mélangé à parties égales avec une solution de peptone maltosée liquide de pH = 7,2. Ces milieux sont disposés en aérobiose et en anaérobiose : les premiers restent toujours stériles, ce qui prouve la rigueur de notre technique. Les cultures en anaérobiose stricte montrent à l'examen microscopique, après 4 jours, des colonies irrégulières constituées par des massues ou des bâtonnets boursouflés, plus ou moins amorphes, Gram-négatifs, avec des petites granulations à la limite de la visibilité, constamment Gram-positives. Nous croyons que ces stades peuvent être considérés comme des symplastes et les petits grains Gram-positifs doivent représenter des vestiges nucléaires. Sur milieu initial ces formes gardent toujours des propriétés définitivement fixées.

Mais par repiquages de ces cultures âgées de 4 à 10 jours sur milieu maltosé liquide (pH = 7,2), en aérobie, on obtient un trouble floconneux blanc grisâtre, constitué, à l'examen microscopique par des colonies Gram positives en bâtonnets ou en massues, irrégulières, cohérentes, et ramifiées, rappelant fortement les formes d'involution du Bacille diphtérique et que nous désignons sous le terme de formes pseudodiphtérique; ce stade est une phase évolutive à propriétés morphologiques non fixées.

Si l'on repique ces cultures âgées de 4 jours sur un milieu de Sabouraud glucosé solide, de pH 5,8 on obtient des formes pseudodiphtériques, Gram-positives, présentant des propriétés dynamogénétiques fortement accrues.

Si par contre on ensemence avec la même souche, agée de 10 jours cette fois, un milieu de Sabouraud liquide de pH = 7,2 on obtient des formes complètement atypiques ressemblant à des éléments streptococciques irréguliers. Des formes analogues ont été décrites par Lucksch [1] qui a effectué ses essais d'ultrafiltration au moyen de bougies Chamberland et Berkefeld. Ces stades ont des propriétés morphologiques très stables et

---

[1] Lucksch, *Zentralbl. f. Bakt. u. Par. I, Orig.*, 117, 1930, p. 1.

définitivement fixées; ils sont incapables de revenir aux formes initiales.

Les formes pseudodiphtériques obtenues sur les milieux de passage à pH acide, réensemencées sur le même milieu donnent naissance à des éléments ayant les mêmes propriétés morphologiques. En partant de ces cultures âgées de trois semaines au moins on obtient sur milieu de Sabouraud maltosé liquide de pH = 5,8, des formes toujours atypiques unicellulaires en longs bâtonnets renfermant deux grands corpuscules nucléaires et qui ont été décrites antérieurement par Lieske [1] et Antonioli [2] sous le terme d'éléments en T ou en double Y.

Ces formes munies d'un protoplasme très homogène, d'une double membrane, réensemencées sur milieu de Sabouraud glucosé ou maltosé solide de pH = 4,8 à 5,8 évoluent vers des stades rappelant le genre *Clostridium*, germent par production de bourgeons dans le sens de leur axe longitudinal. Finalement, ces éléments évoluent vers de petits filaments fortement ramifiés donnant naissance à des siphons actinomycétiques avec arthrospores et possédant des propriétés morphologiques fixées [3].

De l'ensemble de ces recherches, nous pouvons conclure à l'existence :

1° D'éléments actinomycétiques capables de passer à travers la membrane de l'ultrafiltre de collodion;

2° D'un cycle évolutif des *Actinomyces*, caractérisé par les stades suivants : corpuscules intrafiltrants, stade « symplaste », stade pseudodiphtérique, stade pseudostreptococcique, stade biodynamogène en forme de T ou de double Y, stade filamenteux avec arthrospores;

3° De trois stades de ce cycle présentant des propriétés morphologiques stables : stade ultrafiltrant, stade pseudostreptococcique, stade filamenteux.

---

(1) *Handbuch der path. Org.*, 5, 1927-1928, p. 57; *Morphologie und Biologie der Strählenpilze*, Leipzig, 1921.

(2) *Contribution à l'étude des* Actinomycoses (*Th. Pharm.*, Strasbourg, 1932).

(3) Lucksch, *loc. cit.*

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Reproduction de la lèpre murine chez le cobaye et chez le lapin, traités par un extrait acétonique de bacilles tuberculeux.* Note de M. **J. Laigret**, présentée par M. Ch. Nicolle.

Parmi les procédés utilisés pour activer le développement de la tuberculose chez les petits animaux, l'inoculation intrapéritonéale de phosphate de chaux (van Deinse) a été employée, avec profit, par Cantacuzène et Longhin pour provoquer la multiplication du bacille de Hansen dans le péritoine des rats ([1]). A. Boquet, puis L. Nègre et J. Valtis ont montré qu'un extrait acétonique de bacilles de Koch, en injections sous-cutanées, augmentait la sensibilité du cobaye à la tuberculose ([2]).

Il y avait lieu de se demander si un extrait acétonique de tissus lépreux ou même l'extrait acétonique des bacilles tuberculeux ne permettraient pas le développement de la lèpre chez des animaux réfractaires. Cette idée m'a conduit à étudier les effets de différents extraits acétoniques sur la lèpre des rats et sur la lèpre humaine. Je rapporterai ici les premiers résultats, constatés sur des cobayes et lapins, inoculés avec la lèpre des rats, puis traités par l'extrait acétonique de bacilles de Koch.

Voici comment cet extrait a été préparé ([3]) :

J'ai utilisé la seule souche tuberculeuse que j'avais sous la main, celle de Calmette et Guérin. Deux cultures de B. C. G., en liquide de Sauton, âgées l'une de six, l'autre de quinze semaines, ont été stérilisées à l'autoclave à 120°. Les bacilles, lavés à l'eau distillée, puis desséchés, ont été repris dans l'acétone et abandonnés dans un flacon à billes qu'on agitait de temps en temps. La quantité d'acétone utilisée a été de 100^{cm^3} pour 1^g de bacilles secs; la durée de la macération de 48 heures. La suspension acétonique a été ensuite éclaircie par filtration sur papier Chardin, étendue d'un volume égal d'eau distillée et chauffée au bain-marie à 45° jusqu'à réduction au volume initial. On a obtenu finalement un liquide jaune, parfaitement limpide, ayant encore une forte odeur acétonique.

Quatre lapins et *quatre cobayes* ont été inoculés avec le broyage d'un léprome de rat. Dans chaque série, deux animaux ont été inoculés *dans le*

([1]) *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 533.
([2]) *Ann. Inst. Past.*, 46, 1931, p. 587.
([3]) D'après les indications de J. Valtis.

péritoine et deux *sous la peau* du flanc droit. A partir du lendemain de l'inoculation, ensuite deux fois par semaine, chaque animal a reçu 1^{cm^3} d'extrait acétonique de B. C. G. sous la peau de l'une ou l'autre des pattes postérieures; par conséquent, loin du point d'inoculation du matériel virulent.

Les deux lapins inoculés de lèpre des rats *dans le péritoine* n'ont rien présenté à l'heure actuelle, vingt et unième jour. Ils ont reçu sept injections d'extrait acétonique. Ce traitement est continué.

Les deux cobayes, inoculés dans le péritoine, sont morts rapidement, l'un au sixième, l'autre au huitième jour de l'inoculation. Le premier seul était porteur de ganglions hypertrophiés : énorme masse ganglionnaire dans chaque région inguinale. Ces ganglions n'étaient pas caséeux; ils ne contenaient aucun bacille. Les deux cobayes montraient des bacilles nombreux dans l'épiploon, rares dans la rate; aucun dans le foie. Ces observations sont peu dignes d'intérêt. Les animaux n'avaient reçu que deux et trois injections d'extrait acétonique.

Au contraire, des remarques importantes ont été faites sur les animaux, inoculés avec le matériel lépreux, *sous la peau*.

Chez les lapins, on a constaté, le 18e jour dans un cas, le 21e jour dans l'autre, l'apparition de volumineuses nodosités caséeuses.

Le lapin 20 a présenté la première de ces masses au point de l'inoculation virulente; trois jours plus tard, d'autres masses sont apparues en des points éloignés. L'une située dans la région dorsale, près de la ligne médiane, a été ponctionnée; elle contenait de très nombreux bacilles, non dégénérés, groupés en paquets, comme le sont ordinairement les bacilles de Stefanski. L'animal est soumis à de nouvelles injections d'extrait acétonique.

Le lapin 21 n'a rien présenté au point d'inoculation de la suspension lépreuse. Les premières nodosités sont apparues dans la région lombaire; elles constituent, à la naissance de la queue, un amas de trois masses irrégulières, grosses comme une amande, un haricot, une lentille. Ce lapin a été sacrifié le 21e jour de l'inoculation, après six injections d'extrait acétonique. On a extirpé les nodosités caséeuses de la région lombaire; elles étaient bourrées de bacilles. Leur broyage a été utilisé pour des passages, actuellement en cours. Les viscères du lapin n'étaient pas envahis. Dans la région des pattes, où avait été injecté l'extrait acétonique, on n'a trouvé ni lésions ni bacilles.

Des deux cobayes, inoculés avec la lèpre murine sous la peau, l'un (*cobaye* 15) a présenté une grosse nodosité au point d'inoculation le septième jour; puis, au douzième, après quatre injections d'extrait, un gros ganglion inguinal à droite. La nodosité locale est caséuse et bourrée de bacilles. Le ganglion inguinal n'est pas caséeux; il contient, en nombre plus faible, des bacilles acido-résistants, d'aspect ordinaire, non dégénérés. L'observation et le traitement du cobaye 15 continuent.

Le *cobaye* **16** a montré, au même moment que le précédent, une volumineuse nodosité dans le flanc droit, au point d'inoculation. Cinq jours plus tard, des ganglions sont apparus dans les deux plis inguinaux avec, à droite, une chaîne de ganglions, reliant la lésion locale aux ganglions de l'aine. L'animal a été sacrifié le vingt-deuxième jour de l'inoculation. La lésion locale, caséeuse, était bourrée de bacilles. Les ganglions inguinaux, non caséifiés, étaient envahis, à droite et à gauche. Les viscères, normaux, ne contenaient pas de bacilles. On a constaté, en outre, chez ce cobaye, que les régions des pattes où avait été injecté l'extrait acétonique n'étaient ni lésées, ni même enflammées. Toutefois, en raclant le tissu sous-cutané à ce niveau, on a trouvé, des deux côtés, des bacilles acido-résistants non rares. Le matériel, prélevé sur ce cobaye, a été utilisé pour des passages actuellement en cours.

Il est impossible de prévoir comment évoluera l'infection lépreuse chez nos animaux, au cours des passages. Ce qu'on peut dire c'est que, sous l'action de l'extrait acétonique de bacilles acido-résistants, on obtient la multiplication et un début de généralisation de la lèpre des rats chez des animaux considérés jusqu'à présent comme réfractaires, cobaye, lapin. Il est intéressant de noter, en outre, que l'extrait utilisé a été préparé, non pas avec des produits lépreux, mais avec des bacilles tuberculeux (souche B. C. G.); ce qui montre, une fois de plus, la parenté de la lèpre et de la tuberculose.

CHIRURGIE. — *Traitement du choc opératoire par les sucs embryonnaires frais.* Note de MM. **Victor Pauchet, Pierre Rosenthal, Henri Bertreux**, présentée par M. Charles Richet.

Devant les résultats obtenus par l'un de nous (P. Rosenthal) dans les déficiences les plus variées avec les sucs embryonnaires administrés à l'état frais par les voies buccale et surtout rectale, nous nous sommes proposé d'appliquer cette méthode dans le traitement des chocs opératoires.

Cette expérience était d'autant plus intéressante à tenter que le choc réalise un état de déficience tout particulier qui pouvait servir de test à cette médication.

Les moyens thérapeutiques actuels ne se montrent pas toujours efficaces. La transfusion qui a de si éclatants succès à son actif dans les hémorragies non compliquées de choc ne donne pas toujours là les résultats escomptés.

Il était donc intéressant d'utiliser les produits opothérapiques à l'état

frais sous forme de sucs embryonnaires. Ces produits ne sont pas injectables, mais leurs principes actifs sont rapidement assimilés par les muqueuses buccale, nasale, vaginale, et surtout rectale.

Les extraits aqueux des tissus et organes des embryons de toutes les espèces animales sont riches en tréphones. Ces principes ont une action stimulante et cytogénétique sur toutes les cellules animales ; nous avons choisi pour notre commodité les embryons de poulets. Nous les utilisons après 9, 10, 11 jours d'incubation. Nous prélevons les parties utiles que nous broyons très rapidement; nous ajoutons du sérum physiologique, nous dégrossissons par filtration et nous mettons en ampoules de 100^{cm^3}.

Toutes ces opérations doivent se faire aseptiquement et très rapidement. L'action stimulante remarquable disparaît vite, une manipulation trop longue, une variation du pH rendent le produit inactif.

Nous n'utilisons que des produits frais.

Le mode d'action des principes actifs des sucs embryonnaires est encore obscur. Ils semblent, entre autres, avoir une action directe sur les reins et provoquer une diurèse abondante.

Ces préparations pourront être utilisées préventivement pendant deux jours de suite avant l'opération ; une ampoule de 100^{cm^3} par la voie rectale toutes les 24 heures. En cas de choc au cours de l'opération, administrer une ampoule par la voie rectale. A titre curatif, quand le choc s'est déclaré, le nombre d'ampoules sera de 2 à 4, une toutes les 3, 6 ou 12 heures.

Le mode d'administration par les voies naturelles que nous préconisons n'est jamais choquant et ne comporte aucune contre-indication. Toutes les déficiences cardiaques des opérés ne relevant pas du choc sont également justiciables de ce traitement avant, pendant et après l'acte chirurgical. Voici deux observations récentes prises dans le service du Dr Pauchet à l'hôpital Saint-Michel :

Première observation. — M. R., 38 ans, ulcus du duodenum antérieurement perforé ; gastro-entérostomie marginale juxta-pylorique le 22 octobre. État de choc très prononcé, 2 ampoules de sucs embryonnaires par voie rectale à 3 heures d'intervalle. Le lendemain, le malade est euphorique, le pouls excellent.

Deuxième observation. — M. P., 40 ans, ulcère géant de la petite courbure jusqu'au cardia. Intervention longue, hémostase difficile (le 26 octobre). A 14^h état de choc très prononcé ; à 20^h le malade est mourant : 1 ampoule de sucs embryonnaires par voie rectale. Le lendemain, le faciès est coloré,

le pouls est à 80; on administre une nouvelle ampoule; le 30 octobre le malade paraît guéri.

En somme, le traitement du choc opératoire par les sucs embryonnaires est intéressant par la rapidité de son action, la simplicité de son mode d'administration et son innocuité.

La séance est levée à 16^h.

A. Lx.